Universidade do Vale do Paraíba Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento Programa de Pós-Graduação em Processamento de Materiais

# VITORIA MARQUES CESAR LEITE

# CARACTERIZAÇÃO DE CERÂMICA MICROPOROSA À BASE DE HEXALUMINATO DE CÁLCIO PRODUZIDO POR MOLDAGEM DIRETA

São José dos Campos, SP 2019

## VITORIA MARQUES CESAR LEITE

# CARACTERIZAÇÃO DE CERÂMICA MICROPOROSA À BASE DE HEXALUMINATO DE CÁLCIO PRODUZIDO POR MOLDAGEM DIRETA

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação de Mestrado Profissional em Processamento de Materiais, como complementação dos créditos necessários para obtenção do título de mestre em Processamento de Materiais.

Orientadora: Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Ivone Regina de Oliveira

São José dos Campos, SP 2019





#### TERMO DE AUTORIZAÇÃO DE DIVULGAÇÃO DA OBRA

Ficha catalográfica

Leite, Vitoria Marques Cesar

Caracterização de cerâmica microporosa a base de hexaluminato de cálcio produzido por modelagem direta / Vitoria Marques Cesar Leite; orientadora, Ivone Regina de Oliveira. - São José dos Campos, SP, 2019. 1 CD-ROM, 72 p.

Dissertação (Mestrado Profissional) - Universidade do Vale do Paraíba, São José dos Campos. Programa de Pós-Graduação em Processamento de Materiais.

Inclui referências

 Processamento de Materiais. 2. Cerâmica porosa. 3.
 Hexaluminato de cálcio. 4. Moldagem direta. 5. Fontes de cálcia.
 I. Oliveira, Ivone Regina de , orient. II. Universidade do Vale do Paraíba. Programa de Pós-Graduação em Processamento de Materiais. III. Título.

Eu, Vitoria Marques Cesar Leite, autor(a) da obra acima referenciada:

Autorizo a divulgação total ou parcial da obra impressa, digital ou fixada em outro tipo de mídia, bem como, a sua reprodução total ou parcial, devendo o usuário da reprodução atribuir os créditos ao autor da obra, citando a fonte.

Declaro, para todos os fins e efeitos de direito, que o Trabalho foi elaborado respeitando os princípios da moral e da ética e não violou qualquer direito de propriedade intelectual sob pena de responder civil, criminal, ética e profissionalmente por meus atos.

São José dos Campos, 24 de Janeiro de 2020.

Entour MA

Autor(a) da Obra

04 12 2019 Data da defesa:





## VITORIA MARQUES CESAR LEITE

# "CARACTERIZAÇÃO DE CERÂMICA MICROPOROSA A BASE DE HEXALUMINATO DE CÁLCIO PRODUZIDO POR MOLDAGEM DIRETA."

Dissertação aprovada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre, do Programa de Pós-Graduação em Processamento de Materiais, do Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento da Universidade do Vale do Paraíba - Univap, pela seguinte banca examinadora:

PROF.ª DR.ª ERIKA PETERSON GONÇALVES	-
PROF.ª DR.ª IVONE REGINA DE OLIVEIRA	_
PROF. DR. LIU YAO CHO	-
PROF. DR. RAFAEL SALOMÃO – USP	- /
PROF.ª MSc. DAYANE KARINA LORENZETTI - J. Macêdo S.A	<u>Lorngen</u>
	•

.

Prof. Dr. Leandro José Raniero Diretor do IP&D – Univap São José dos Campos, 04 de dezembro de 2019.

> Av. Shishima Hifumi, 2911 - 12244-000 São José dos Campos – SP www.univap.br

Este trabalho é dedicado a Deus acima de todas as coisas, Aos meus pais, Maria Auxiliadora e João Bosco, ao meu irmão Matheus, Minha amiga e orientadora Ivone Regina por todo apoio e amor.

#### AGRADECIMENTOS

A Deus, por me dar sabedoria, paciência e estar guiando os meus passos.

A Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo acompanhamento e auxílio financeiro no processo 2015/01541-0.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo acompanhamento e auxílio financeiro no processo 409896/2013-6, chamada № 18/2013.

A Almatis pela doação de matérias-primas utilizadas neste trabalho.

Ao Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento (IP&D) da Universidade do Vale do Paraíba (UNIVAP) pela infraestrutura e apoio durante o desenvolvimento deste projeto.

Ao programa de Pós-Graduação em mestrado profissional em Processamento de Materiais da UNIVAP pela oportunidade da realização do curso.

A Dra. Ivone Regina de Oliveira pela oportunidade de aprendizado durante toda minha caminhada na pesquisa em cerâmicas avançadas, por ser um exemplo de profissional, de amiga e companheira de viagem. Obrigada pelo apoio, confiança e sua postura que me preparou para receber tantos prêmios e reconhecimento hoje como docente do Colégio Técnico da UNIVAP.

A Dra. Erika Peterson por coordenar tal curso de Pós-Graduação e colaborar para o desenvolvimento deste projeto.

A Priscila Leite pelos ensaios de MEV.

Aos professores do programa de mestrado profissional em Processamento de Materiais e Catálise.

Ao Dr. Rafael Salomão pela assistência e parceria, que mesmo à distância esteve pronto a nos ajudar.

A todos os funcionários da Universidade do Vale do Paraíba, em especial aos funcionários do IP&D.

Aos meus colegas de turma.

A minha família maravilhosa por estar sempre me guiando e me ajudando pra realização dos meus sonhos ao qual dedico esta minha conquista.

Aos meus amigos que sempre estiveram ao meu lado me apoiando.

Muito Obrigada!

"Se Deus disse que eu posso, então eu posso! Irei e não temerei mal algum"

Filipenses 4:13

#### RESUMO

Cerâmicas porosas constituídas por óxidos (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, MgO, SiO<sub>2</sub> e ZrO<sub>2</sub>) têm se mostrado promissoras para inúmeras aplicações industriais por apresentarem resistência a altas temperaturas, inércia química, resistência à corrosão, estabilidade dimensional a altas temperaturas e boa resistência mecânica. O composto cerâmico hexaluminato de cálcio microporoso (CaO.6Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou CA<sub>6</sub>) destaca-se em aplicações como isolante térmico, revestimentos de fornos e caldeiras industriais, filtro de metais fundidos e gases, entre outros, por possuir ponto de fusão acima de 1850 °C, alta pureza química, baixa condutividade térmica até 1500 °C, boa refratariedade e elevada resistência ao choque térmico. O CA<sub>6</sub> é comercializado pela rota α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaCO<sub>3</sub>, porém, o objetivo desse trabalho foi estudar rotas produtivas alternativas utilizando diferentes fontes de alumina ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e  $\rho$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e cálcia (CaCO<sub>3</sub>, Ca(OH)<sub>2</sub>) e CaO) pela técnica de moldagem direta. As matérias-primas foram caracterizadas quanto à morfologia e distribuição de tamanho de suas partículas, bem como as suspensões quanto ao tempo de pega, ou seja, tempo de trabalhabilidade até o endurecimento final (presa). Os produtos obtidos após sinterização a 1550 e 1600 °C foram caracterizados quanto à retração, fases cristalinas, microestrutura, densidade real, resistência mecânica à compressão uniaxial, porosidade aparente e distribuição de tamanho de poros. Parte das amostras produzidas a 1600 °C sofreram procedimento de choque térmico e caracterizadas quanto à resistência mecânica à compressão diametral, porosidade aparente, distribuição de tamanho de poros e módulo de elasticidade. CA<sub>6</sub> produzido pela rota α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentou partículas finas  $(D_{50} = 0.5 \mu m)$  com maior empacotamento em sua microestrutura, menor percentual de retração do diâmetro e altura das amostras, menores volumes de poros (~25 %) com tamanho variante entre 0,88 - 1,1 µm, maior resistência mecânica (compressão uniaxial = 78 – 130 MPa e compressão diametral = 12 – 18 MPa) e maior módulo de elasticidade quando comparada a produção por p-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Todas as composições estudadas geram compactos resistentes ao dano por choque térmico.

**Palavras-chave**: Cerâmica porosa. Hexaluminato de cálcio. Moldagem direta. Fontes de cálcia.

# CHARACTERIZATION OF MICROPOROUS CERAMICS BASED ON CALCIUM HEXALUMINATE PRODUCED BY DIRECT MOLDING

#### ABSTRACT

Porous oxide ceramics (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, MgO, SiO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub>) have shown promise for numerous industrial applications because of their high temperature resistance, chemical inertia, corrosion resistance, high temperature dimensional stability and good mechanical strength. The microporous calcium hexaluminate ceramic compound (CaO.6Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> or CA<sub>6</sub>) excels in applications such as thermal insulation, industrial furnace and boiler coatings, molten metal and gas filter, among others, as it has a melting point above 1850 °C, high chemical purity, low thermal conductivity up to 1500 °C, good refractoriness and high thermal shock resistance. CA<sub>6</sub> is commercialized by the  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaCO<sub>3</sub> route, but the objective of this work was to study alternative productive routes using different sources of alumina ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and  $\rho$ - $Al_2O_3$ ) and calcium (CaCO<sub>3</sub>, Ca(OH)<sub>2</sub> and CaO) by direct molding technique. The raw materials were characterized as to morphology and size distribution of their particles, as well as suspensions as to the time of gripping, that is, the workability time until the final hardening (stuck). The products obtained after sintering at 1550 and 1600 °C were characterized for shrinkage, crystalline phases, microstructure, real density, uniaxial compressive strength, apparent porosity and pore size distribution. Part of the samples produced at 1600 °C underwent thermal shock procedure and characterized by mechanical resistance to diametrical compression, apparent porosity, pore size distribution and modulus of elasticity.  $CA_6$  produced by the  $\alpha$ - $Al_2O_3$  route presented fine particles ( $D_{50} = 0.5 \mu m$ ) with larger packing in its microstructure, smaller diameter and height shrinkage percentage, smaller pore volumes (~ 25%) with variant size between 0.88 - 1.1 µm, higher mechanical strength (uniaxial compression = 78 - 130 MPa and diametric compression = 12 - 18 MPa) and higher modulus of elasticity when compared to production by p-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. All the compositions studied generate compacts resistant to damage by thermal shock.

**Keywords**: Porous ceramics. Calcium hexaluminate. Direct molding. Calcium sources.

#### LISTA DE FIGURAS

Figura 2 - Fluxograma das etapas iniciais de preparo das amostras de ca<sub>6</sub>......29 Figura 4 - Micrografias eletrônicas de varredura das matérias-primas usadas na Figura 5 - Distribuição de tamanho de partículas das matérias-primas usadas na Figura 6 - Ilustração esquemática do processo de formação do ca6 comercial........38 Figura 7 - Distância de penetração da agulha em função do tempo em suspensões Figura 8 - Porcentagem de retração de diâmetro e espessura para as composições Figura 9 - Difratogramas de raios x obtidos para as amostras preparadas a partir das composições: (a) α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaCO<sub>3</sub> 1550 °c, (b) α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaCO<sub>3</sub> 1600 °c, (c) α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO 1550 °c, (d) α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO 1600 °c, (e) α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ca(OH)<sub>2</sub> 1550 °c e (f) α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ca(OH)<sub>2</sub> 1600 °c......42 Figura 10 - Difratogramas de raios x obtidos para as amostras preparadas a partir das composições: (a) p-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaCO<sub>3</sub> 1550 °c, (b) p-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaCO<sub>3</sub> 1600 °c, (c) p-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO 1550 °c, (d) p-AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO 1600 °c, (e) p-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ca(OH)<sub>2</sub> 1550 °c e (f) p-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ca(OH)<sub>2</sub> 1600 °c......42 Figura 11 - Micrografias eletrônicas de varredura para as amostras de ca<sub>6</sub> obtidas por meio de moldagem direta a partir das composições de α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com diferentes fontes de cálcio (CaCO<sub>3</sub>, CaO, Ca(OH)<sub>2</sub>) sinterizadas a 1550 °c e 1600 °c......44 Figura 12 - Micrografias eletrônicas de varredura para as amostras de ca<sub>6</sub> obtidas por meio de moldagem direta a partir das composições de p-AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com diferentes fontes de cálcio (CaCO<sub>3</sub>, CaO, Ca(OH)<sub>2</sub>) sinterizadas a 1550 °c e 1600 °c.....45 Figura 13 - Ilustração esquemática do processo de formação do Ca<sub>6</sub>......47 Figura 14 - Densidade de amostras de  $ca_6$  obtidas por moldagem direta a partir das composições de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e  $\rho$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com diferentes fontes de cálcio (CaCO<sub>3</sub>, CaO, Ca(OH)<sub>2</sub>) sinterizada a 1550°c e 1600°c.....47 Figura 15 - Resistência a compressão uniaxial de amostras de ca<sub>6</sub> obtidas por moldagem direta a partir das composições de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e  $\rho$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com diferentes fontes de cálcio (CaCO<sub>3</sub>, CaO, Ca(OH)<sub>2</sub>) sinterizadas a 1550 °c e 1600 °c......49 Figura 16 - Esquematização de formação de poros até produção completa da fase ca<sub>6</sub>......51 Figura 17 - Porosidade aparente de amostras de ca<sub>6</sub> obtidas por moldagem direta a partir das composições de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e  $\rho$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com diferentes fontes de cálcio (CaCO<sub>3</sub>, CaO, Ca(Oh)<sub>2</sub>) antes da queima (a verde) e após a queima (1550 °c e 1600 °c)....53 Figura 18 - Distribuição de tamanho de poros para amostras de ca<sub>6</sub> obtidas por moldagem direta a partir das composições de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com diferentes fontes de Figura 19 - Distribuição de tamanho de poros para amostras de Ca<sub>6</sub> obtidas por moldagem direta a partir das composições de p-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com diferentes fontes de cálcio Figura 20 - Ilustração hipotética do tamanho das partículas de fontes de alumina e cálcia......56

Figura 21 - Resistência à compressão diametral de amostras de ca<sub>6</sub> obtidas por moldagem direta a partir das composições de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e p-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com diferentes fontes de cálcio (CaCO<sub>3</sub>, CaO, Ca(OH)<sub>2</sub>) sinterizadas a 1600 °c antes e após Figura 22 - Porosidade aparente de amostras de Ca<sub>6</sub> obtidas por moldagem direta a partir das composições de α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e ρ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com diferentes fontes de cálcio (CaCO<sub>3</sub>, CaO, Ca(OH)<sub>2</sub>) sinterizadas a 1600 °c, antes e após procedimento de choque Figura 23 - Distribuição de tamanho de poros para amostras de Ca<sub>6</sub> obtidas por moldagem direta a partir das composições de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com diferentes fontes de cálcio (CaCO<sub>3</sub>, CaO, Ca(OH)<sub>2</sub>), sinterizadas a 1600 °c, antes e após procedimento de choque térmico......60 Figura 24 - Distribuição de tamanho de poros de amostras de Ca<sub>6</sub> obtidas por moldagem direta a partir das composições de p-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com diferentes fontes de cálcio (CaCO<sub>3</sub>, CaO, Ca(OH)<sub>2</sub>), sinterizadas a 1600 °c, antes e após procedimento de choque térmico......61 Figura 25 - Módulo de elasticidade de amostras de Ca<sub>6</sub> obtidas por moldagem direta a partir das composições de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e  $\rho$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com diferentes fontes de cálcio (CaCO<sub>3</sub>, CaO, Ca(OH)<sub>2</sub>) sinterizadas a 1600°c antes e após procedimento de choque térmico......62

# LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Fases de hidratação do CAC formadas a partir dos intervalos	3 de
temperaturas	22
Tabela 2 - Características das matérias-primas utilizadas	27
Tabela 3 - Condições utilizadas para a síntese do hexaluminato de cálcio a part	ir de
diferentes composições	28
Tabela 4 - Condições utilizadas no preparo de α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e ρ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	29
Tabela 5 - Condições aplicadas as amostras produzidas por moldagem direta	35
Tabela 6 - Propriedades teóricas do CA <sub>6</sub> como densidade aparente (DA), densid	dade
volumétrica (DV) e porosidade total geométrica (PT)	53

# LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CAC: Cimentos de Aluminato de Cálcio
MEV: Microscopia eletrônica de varredura
ABNT: Associação Brasileira de Normas Técnicas
ASTM: American Society for Testing and Materials
JCPDS: Joint Committee on Powder Diffraction Standards
DRX: Difração de Raios-X

Aluminatos de cálcio:

C<sub>3</sub>A: Aluminato Tricálcico (3CaO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>: Heptaluminato de Dodecacálcio (12CaO.7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

CA: Aluminato de Cálcio (CaO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

CA<sub>2</sub>: Dialuminato de Cálcio (CaO.2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

CA6: Hexaluminato de Cálcio (CaO.6Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

Fases hidratadas

C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub>: Aluminato Tricálcico Hexaidratado (3CaO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O)
C<sub>2</sub>AH<sub>8</sub>: Aluminato Dicálcico Octaidratado (2CaO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.8H<sub>2</sub>O)
CAH<sub>10</sub>: Aluminato de Cálcico Decaidratado (CaO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.10H<sub>2</sub>O)
AH<sub>3</sub>: Alumina Triidratada (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.3H<sub>2</sub>O)

Termos:

Presa: Endurecimento final de uma suspensão cerâmica

À verde: Corpos de prova sem tratamento térmico

# SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
2 OBJETIVOS	17
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
3.1 Cerâmicas porosas	18
3.1.1 Moldagem direta	18
3.2 Aluminatos de cálcio	19
3.3 Cimento de Aluminato de Cálcio (CAC)	21
3.4 Hexaluminato de cálcio (CA <sub>6</sub> )	23
3.5 Rotas de síntese de hexaluminato de cálcio	25
4 MATERIAIS E MÉTODOS	27
4.1 Matérias-primas	27
4.2 Procedimento experimental	29
4.3 Caracterizações dos produtos obtidos	31
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
5.1 Caracterização das matérias-primas e suspensões aquosas	das
composições	36
5.2 Caracterização de hexaluminato de cálcio obtido por meio de molda	Igem
direta quanto à porcentagem de retração pela queima/sinterização	40
5.3 Caracterização de hexaluminato de cálcio obtido por meio de molda	Igem
direta quanto às fases cristalinas	41
5.4 Caracterização de hexaluminato de cálcio obtido por meio de molda	igem
direta quanto à microestrutura	43
5.5 Caracterização de hexaluminato de cálcio obtido por meio de molda	ıgem
direta quanto à densidade real	47
5.6 Caracterização de hexaluminato de cálcio obtido por meio de molda	igem
direta quanto à resistência mecânica à compressão uniaxial	49
5.7 Porosidade aparente	50
5.8 Distribuição de tamanho de poros	54
5.9 Caracterizações de hexaluminato de cálcio obtido por meio de molda	ıgem
direta em amostras antes e após submissão ao procedimento de che	oque
térmico (CT).	<u>56</u>
5.9.1 Resistência à compressão diametral	57
5.9.2 Porosidade aparente	59
5.9.3 Distribuição de tamanho de poros	60
5.9.4 Modulo de elasticidade	62
6 CONCLUSOES	64
7 ARTIGOS RESULTANTES DO TRABALHO	65
7.1 Produção de trabalhos para revistas	65
7.1.1 Periodicos publicados	65
7.1.2 Periodicos submetidos aguardando feedback	65
7.2 Artigos publicados em anais de congressos	65
7.2.1 Congressos internacionais	65
1.2.2 Congressos nacionais	66
	69
	/1
KEFERENCIAS	

#### 1 INTRODUÇÃO

Industrialmente, cresce a cada ano a eficiência dos processos devido a rápida evolução da tecnologia, causada pelas diferentes classes de materiais que ao se combinarem permitem expandir ainda mais os ramos de aplicação. Técnicas de revestimentos cerâmicos, isolamentos térmicos, filtros e catalisadores têm chamado a atenção de pesquisadores e empresários, por serem alvos de progressos na engenharia em fatores como sustentabilidade, eficiência energética e vida útil prolongada de peças e equipamentos (AMTHAUER, et al., 2011).

Sistemas de produção de vapor e energia elétrica, aquecimento, refrigeração, armazenamento de produtos químicos e entre outros, requerem revestimentos para controlar o gasto e consumo de energia no processo, reduzindo desperdícios e garantindo o alto desempenho produtivo na indústria. As caldeiras, por exemplo, possuem como função primordial a produção de vapor por meio do aquecimento da água. Assim, um dos fatores que devem estar intactos é o isolamento térmico, relacionando o calor envolvido no sistema com a temperatura do equipamento, temperatura média do local, umidade e velocidade do ar (SOLA; MOTA, 2015). O tipo de revestimento que será utilizado para isolamento e tipo de face que será isolada são os principais fatores a se projetar na construção de uma instalação industrial.

Normalmente em caldeiras, reatores e tanques são utilizados como material isolante as fibras cerâmicas, compostas pela eletrofusão de alumina (48 % p.) e sílica, principalmente devido à resistência a temperaturas de até 1380 °C e possuir excelente resistência à corrosão (SOLA; MOTA, 2015). Porém, cerâmicas fibrosas refratárias possuem alto potencial carcinogênico e alergênico. Estudos têm sido realizados a fim de substituir as fibras para assim melhorar a proteção térmica e reduzir os riscos à saúde (NAGAOKA, et al., 2006; DOMINGUEZ, et al., 2001).

Cerâmicas porosas formadas por óxidos refratários (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, MgO e ZrO<sub>2</sub>) têm se mostrado promissores para aplicação industrial, principalmente pelo fato de apresentarem inércia química, resistência a altas temperaturas e ao choque térmico, resistência à corrosão e boa resistência mecânica. Dos materiais cerâmicos porosos comumente utilizados, o composto cerâmico hexaluminato de cálcio microporoso (CaO.6Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou CA<sub>6</sub>) tem se destacado por exibir as melhores propriedades térmicas entre as fases do sistema de aluminato de cálcio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO), que além das propriedades citadas anteriormente, também possui a vantagem de ter um ponto de fusão acima de 1850 °C, alta pureza química, estabilidade em alta temperatura até 1500 °C, baixa condutividade térmica até 1500 °C e boa refratariedade (GARSEL, et al,1998; OLIVEIRA, et al, 2015).

O CA<sub>6</sub> comercializado é produzido pela rota α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaCO<sub>3</sub> e pode ser conformado a partir de diversas técnicas de processamento, tais como: Estado sólido entre matérias-primas compactadas (prensagem), por via úmida (moldagem direta), coprecipitação de sal solúvel e via sol-gel (SALOMÃO, et al., 2011). A técnica de moldagem direta tem sido um dos métodos de processamento mais estudados para a conformação de peças em formatos complexos ou de grande volume por se tratar de uma suspensão cerâmica (via úmida), além da vantagem de aplicação direta em locais de revestimentos com alta temperatura (como caldeiras industriais, fornos, tanques e reatores), economia de energia e rapidez na instalação e aplicação.

Avaliar e adequar as técnicas de processamento do CA<sub>6</sub> para cada processo industrial é essencial para se obter produtos com volumes e tamanho de poros ideais para cada aplicação, além de possuir resistência suficiente para sua conservação por muitos anos. Tal porosidade é resultante da morfologia do produto final que, por sua vez, é determinada pelo crescimento de seus grãos na estrutura cristalina, que pode variar de acordo com os precursores usados na reação e as condições do sistema (como distância média e contato entre partículas) (OLIVEIRA, et al., 2015; AMTHAUER, et al., 2011).

Diferentes combinações entre alumina e fontes de cálcia originam o CA<sub>6</sub> e as proporções dos precursores auxiliam na manutenção da porosidade do produto final. No sistema Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO, de acordo com o aumento gradativo da temperatura (principalmente entre 400 e 1300 °C), fases intermediárias são formadas até a obtenção do CA<sub>6</sub>, sendo inicialmente C<sub>3</sub>A, C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>, CA, CA<sub>2</sub> e por fim CA<sub>6</sub> (SALOMÃO, et al., 2011). Aluminas de transição são usadas na síntese do CA<sub>6</sub> ( $\rho$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  $\rightarrow \alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), sendo  $\alpha$  o seu nível mais estável (formado entre 1440 e 1600 °C), porém, a fase é incapaz de reagir com a água, necessitando da adição de um ligante para a consolidação da suspensão (NAGAOKA, et al., 2006; BRAULIO, et al., 2010). Destaca-se como ligante o cimento de aluminato de cálcio (CAC) em produções em larga escala, pois, apresenta alta resistência mecânica à verde. Por outro lado, o uso de  $\rho$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> confere ao CA<sub>6</sub> um caráter altamente refratário, já que seu sistema é

unitário (composto somente por alumina) em reação com uma fonte de cálcia, uma vez que  $\rho$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> atua como um ligante hidráulico (AMTHAUER, et al., 2011). Além do uso de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> depender de um ligante para consolidar-se também usa CaCO<sub>3</sub> como fonte de cálcia principal. O uso de CaCO<sub>3</sub> gera grandes volumes de emissão de gás CO<sub>2</sub> no ambiente durante o processo da queima, gerando problemas ambientais (SALOMÃO, et al., 2016; OLIVEIRA, et al., 2015).

Dessa forma, neste trabalho foi produzido  $CA_6$  por diferentes rotas ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaCO<sub>3</sub>,  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO,  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ca(OH)<sub>2</sub>,  $\rho$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaCO<sub>3</sub>,  $\rho$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO e  $\rho$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ca(OH)<sub>2</sub>) pelo método da moldagem direta para aplicação industrial em diversos segmentos.

#### 2 OBJETIVOS

Produção de um material cerâmico microporoso à base de hexaluminato de cálcio (CA<sub>6</sub>) por meio do uso de diferentes fontes de alumina ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e p-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e cálcia (CaCO<sub>3</sub>, Ca(OH)<sub>2</sub> e CaO) pela técnica de moldagem direta. Os objetivos específicos relacionados aos produtos obtidos após tratamento térmico de 1550 e 1600 °C são:

- 2.1 Determinar o porcentual de retração dos produtos sinterizados;
- 2.2 Caracterizar as fases cristalinas formadas;
- Relacionar as microestruturas dos produtos observados por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV) com os níveis de porosidade;
- 2.4 Caracterizar o CA<sub>6</sub> quanto a densidade real;
- Avaliar as propriedades mecânicas das amostras por resistência a compressão uniaxial;
- 2.6 Determinar o percentual de porosidade aparente no CA<sub>6</sub>;
- Avaliar a distribuição de tamanho de poros dos produtos obtidos por meio de porosimetria de mercúrio;

Os objetivos específicos relacionados aos produtos produzidos e caracterizados a 1600 °C após submetidos ao procedimento de choque térmico são:

- Avaliar as propriedades mecânicas das amostras por resistência a compressão diametral;
- 2.9 Determinar o percentual de porosidade aparente no CA<sub>6</sub>;
- 2.10 Avaliar a distribuição de tamanho de poros dos produtos obtidos por meio de porosimetria de mercúrio;
- 2.11 Caracterizar o CA<sub>6</sub> quanto ao módulo de elasticidade do material.

# **3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

#### 3.1 Cerâmicas porosas

Cerâmicas porosas, em geral, associam baixa condutividade térmica, alta área superficial, alta permeabilidade e resistência a ataques químicos. Essas características despertam grande interesse do setor de refratários para sua utilização como filtros em altas temperaturas e/ou como isolantes térmicos, quando sua porosidade é fechada (SALOMÃO, et al., 2016). Características, tais como, compatibilidade química e refratariedade, associadas à baixa densidade e alta área superficial, podem direcionar as cerâmicas para o uso em aplicações tecnológicas e industriais para revestimentos, suporte para catálise, isolamentos (acústico e térmico), entre outros.

De um modo geral, cerâmicas porosas são compostas por uma fase densa, com as características intrínseca do material, e uma fase porosa, que as permite tais aplicações. É possível produzi-las a partir de várias técnicas de processamento, sendo as principais: a compactação de pós (prensagem), suspensão aquosa (moldagem) e a réplica (estrutura-modelo natural ou sintética), originando peças com porosidade variante de 20 a 97%. A técnica de moldagem direta é uma das técnicas mais utilizadas no mundo atualmente e será abordada ao longo deste trabalho.

#### 3.1.1 Moldagem direta

A técnica de moldagem direta tem recebido destaque nos últimos anos devido a facilidade de produção, onde espera-se alta eficiência na retenção de partículas com diâmetro médio acima de 1,5 µm (LEITE, et al., 2015). Alto custo benefício, barateamento de processos de larga escala, em produção contínua e batelada, são vantagens para o desfruto da técnica, já que a relação entre custo e volume de produção são inversamente proporcionais, ou seja, quanto mais barato for a produção de um determinado produto de qualidade e maior o volume de produtos produção num determinado intervalo de tempo, melhor será o desenvolvimento econômico da indústria.

Basicamente, peças de diversos tamanhos e formatos (do simples ao complexo) são produzidos a partir de suspensões aquosas, as quais são vertidas em

moldes, adquirindo seu formato final após a cura e secagem. Nas suspensões cerâmicas, combinando operações como moagem, peneiramento a úmido, filtragem, juntamente com a ação de defloculantes, é possível eliminar flocos, agregados duros, entre outras fontes potenciais de defeitos no produto final, capazes de comprometer seu desempenho. Com isso, é possível atingir alto grau de controle sobre a microestrutura dos produtos, resultando em propriedades superiores (LEITE, et al., 2015; SALOMÃO, FERREIRA, OLIVEIRA, 2016).

No preparo das suspensões é avaliado a necessidade do uso de ligantes e aditivos dispersantes, dependendo do tipo de matéria-prima utilizada no processo (OLIVEIRA, et al., 2015). Para a produção de cerâmicas porosas por via úmida (moldagem direta), a proporção da fonte de alumina e cálcia utilizada define não só a reologia da suspensão, mas a microestrutura e fases do produto final após secagem (à verde) ou após tratamento térmico.

#### 3.2 Aluminatos de cálcio

O aluminato de cálcio (CA) pode ser produzido através da fusão e recristalização de uma mistura de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e CaCO<sub>3</sub>, ou através de um processo de calcinação a temperaturas entre 1315 e 1425 °C, sendo esse último método o mais viável para a produção de CA com composição uniforme. No método de fusão, o CaCO<sub>3</sub> e a Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> são submetidos a temperaturas entre 1450 e 1550 °C em fornos elétricos. O aluminato de cálcio formado é resfriado e então moído na granulometria desejada.

De uma forma geral a formação do CA pode ser descrita por meio da seguinte equação química (Equação 1).

$$CaCO_3 + Al_2O_3 \rightarrow CaO.Al_2O_3 + CO_2\uparrow$$
 (Equação 1)

No início do processo de fusão da mistura formam-se fases cristalinas de aluminatos com altos teores de cálcio. Com o aumento da temperatura, CaO e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reagem com os primeiros produtos formados, produzindo outras fases com menores teores de cálcio. Durante o aquecimento, esta sequência de reações continua a ocorrer conforme previsto pelo diagrama de fase binário Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO. Neste processo a quantidade e o tipo de fase cristalina do aluminato de cálcio formado irá depender da razão entre CaO e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na mistura, da temperatura alcançada e do procedimento de resfriamento do material obtido. O resfriamento interfere no tipo de fase cristalina formada uma vez que, dependendo do gradiente de temperatura dentro do bloco fundido, a cristalização ocorre mais ou menos intensamente, conforme ilustrado na Figura 1.



Figura 1 – Diagrama de fase para o sistema binário Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO

Fonte: Adaptado de Nurse, Welch e Manjumdar (1965).

Nas condições de produção, utilizadas atualmente, obtém-se CAs de alta pureza com diferentes proporções entre as diversas fases cristalinas, dependendo da aplicação a que se destina este material. Estas fases apresentam distintas propriedades no que se refere à reatividade em relação à água, já que, em geral, quanto maior a quantidade de CaO, maior a reatividade. As principais fases cristalinas comerciais são:

(a) A fase C<sub>3</sub>A (3CaO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) é a mais reativa entre as possíveis fases formadas, entretanto, está presente em quantidades muito pequenas ou não é observada em cimentos de aluminato de cálcio, pois a produção de cimentos refratários é efetuada na presença de altos teores de alumina, dificultando a formação desta fase.

- (b) A fase C<sub>12</sub>A<sub>7</sub> (12CaO.7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) também se hidrata rapidamente e, por esse motivo, apesar de possuir uma temperatura de fusão relativamente baixa, pode ser utilizada com o intuito de controlar o tempo de pega de cimentos comerciais.
- (c) A fase CA (CaO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) tem uma temperatura de fusão relativamente alta (1600 °C), mas hidrata-se mais lentamente, quando comparada com as fases C<sub>3</sub>A e C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>. Apesar disso apresenta um rápido endurecimento após ter início o processo de pega.
- (d) A fase CA<sub>2</sub> (CaO.2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) é mais refratária que a fase CA, mas requer um longo tempo para se hidratar. A presença desta fase pode acelerar o processo de pega da fase CA, entretanto o efeito oposto não é observado.
- (e) A fase CA<sub>6</sub> (CaO.6Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) é a única fase, presente em sistemas formados por aluminato de cálcio puro, que não se hidrata.

As fases intermediárias formam-se a partir de 400 °C, porém, de 0 a 400 °C a Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e o CaO estão reagindo entre si, causando com o aumento gradativo da temperatura um rearranjo da estrutura cristalina, de forma a propiciar a formação das fases conforme os primeiros estágios de formação de fase líquida são formados entre as partículas de alumina e óxidos.

#### 3.3 Cimento de Aluminato de Cálcio (CAC)

O cimento de aluminato de cálcio (CAC) possui como principal precursor o aluminato monocálcico (CaO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). É obtido a partir da mistura do pó de CA com a água, liberando íons Ca<sup>2+</sup> e Al(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup> (Equação 2) e quando atingido a saturação, ocorre a nucleação e crescimento dos cristais de aluminatos hidratados. Nessas condições, a fase encontrada no CAC é a 3CaO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O (C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub>), sendo ela a

principal do sistema CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O e termicamente estável em condições ambientes.

$$CaO.Al_2O_3 + 4H_2O \leftrightarrow Ca^{2+} + 2Al(OH)_4^{-}$$
 (Equação 2)

Esta matéria-prima possui excelente desempenho em altas temperaturas, por isso é amplamente utilizada na indústria principalmente na fabricação de concretos refratários, peças de contato direto com metais líquidos e revestimentos de equipamentos siderúrgicos. Sua estrutura cristalina é organizada de tal forma a propiciar boa resistência mecânica ainda em corpos de prova à verde, boa durabilidade (alto desempenho) em condições mais severas, resistência a ataques ácidos, resistência abrasiva em estruturas hidráulicas e corrosão biogênicas. Dentre todas as propriedades do CAC, destaca-se seu uso como biomaterial em áreas como reconstrução óssea, endodontia e entre outros.

A velocidade de hidratação do CAC é diretamente relacionada a temperatura do sistema aplicado e ao volume de água disponível para a reação, formando assim diferentes morfologias e graus de hidratação. A relação entre as fases formadas e o intervalo aproximado de temperatura em que são formadas são representadas na Tabela 1.

FASES	TEMPERATURA (°C)
CAH <sub>10</sub>	Abaixo de 20°C
C <sub>2</sub> AH <sub>8</sub>	0000
AH <sub>3</sub>	~30°C
C <sub>3</sub> AH <sub>6</sub>	
AH <sub>3</sub>	Acima de 55°C

Tabela 1 – Fases de hidratação do CAC formadas a partir dos intervalos de temperaturas

Fonte: SHANG et al. (2016)

As fases C<sub>2</sub>AH<sub>8</sub> e CAH<sub>10</sub> em temperatura ambiente são metaestáveis, porém, com o tempo são convertidas em fases de maior estabilidade: C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub> e AH<sub>3</sub>. Essa conversão pode ocasionar aumento da porosidade no sistema pela decomposição desses hidratos estáveis. Portanto, quando usado em grandes quantidades, o CAC pode atuar como agente porogênico.

O aumento da temperatura propicia a difusão dos íons  $Ca^{2+}$  e  $O^{2-}$  em áreas ricas em  $AI_2O_3$  até a formação do  $CA_6$ , fase a qual é a mais estável do sistema  $AI_2O_3$ -CaO. Tais reações são sequenciadas conforme equações abaixo:

 $7C_{3}AH_{6} \rightarrow C_{12}A_{7} + 9C + 42H \qquad (Equação 3)$ 

$$C_{12}A_7 + 5A \rightarrow 12CA$$
 (Equação 4)

$$CA + A \rightarrow CA_2$$
 (Equação 5)

$$CA_2 + 4A \rightarrow CA_6$$
 (Equação 6)

#### 3.4 Hexaluminato de cálcio (CA<sub>6</sub>)

Hexaluminato de cálcio (CaAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub>, CaO.6Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ou CA<sub>6</sub>) é um composto rico em alumina com alta estabilidade térmica e refratariedade (ponto de fusão de 1830°C). É formado de acordo com a expressão geral:

$$6AI_2O_3 + CaO \rightarrow CaAI_{12}O_{19}$$
 (Equação 7)

A fase CA<sub>6</sub> constitui-se num agregado super leve de 92% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sendo os outros componentes deste material CaO (7-8%) e níveis de impurezas muito baixo, SiO<sub>2</sub> e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com teor máximo de 0,1%. Das inúmeras propriedades do CA<sub>6</sub>, destaca-se a baixa solubilidade em escórias que contem ferro (permitindo contato com o aço e ferro em altas temperaturas sem sofrer corrosão significativa), é também altamente estável em atmosferas redutoras, possui baixa condutividade térmica (4 Wm<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> a 1300 °C), coeficiente de expansão térmica similar à alumina (8,0x10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup> entre 20 e 1000 °C) e alta pureza química.

Considerando seu uso industrial, CA<sub>6</sub> apresenta três importantes e simultâneas vantagens sobre outros sistemas:

- 1) resistência intrínseca a densificação em altas temperaturas (até 1600°C);
- permite a geração de estruturas com grandes volumes de microporos e estrutura homogênea; e
- 3) microestrutura fornece alta energia de fratura e resistência ao choque térmico.

Na sinterização de CA<sub>6</sub> pré-formados, as dificuldades de densificação são associadas com a morfologia em placas de suas partículas, com tamanho médio de cristal e sua alta estabilidade. Além disso, CA<sub>6</sub> é uma solução sólida com uma variação larga de composição, a ausência de segunda fase nos contornos de grão facilita seu crescimento ao invés da densificação como principal mecanismo de sinterização. Para geração *in situ* por reação no estado sólido (entre precursores tais como CaO e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), outros aspectos também impedem a sinterização (OLIVEIRA, et al., 2015). A formação do CA<sub>6</sub> é um mecanismo duplo de difusão, onde íons Ca<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>, e O<sup>2-</sup> são mutuamente trocados entre as partículas. Uma vez que há diferenças significativas entre as taxas de difusão de Ca<sup>2+</sup> em Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Al<sup>3+</sup> em CaO, a cinética global da reação é lenta e vários compostos intermediários podem ser formados e decompostos antes de alcançarem a composição desejada. Além disso, devido a menor densidade em relação aos reagentes (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 4 g.cm<sup>-3</sup>, CaO = 3,5 g.cm<sup>-3</sup> e CA<sub>6</sub> = 3,2 g.cm<sup>-3</sup>), sua formação é seguida por uma expansão volumétrica que pode manter as partículas separadas evitando a densificação.

De um modo geral, o CA<sub>6</sub> ocorre na natureza como um mineral (conhecido como hibonita) e cristaliza no sistema hexagonal do grupo espacial P63/mmc. Possui estrutura tipo magnetoplumbita (PbFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>) que consiste em blocos de espinélios empilhados alternadamente com uma angulação que permite o entrelaçamento das partículas com espaço livre entre elas, mais conhecido como arranjo de castelo de cartas, originando os microporos entre os cristais. Isso resulta em uma estrutura homogênea com alta porosidade interna (tipicamente 75%) com tamanho de poro médio de 3-4 µm. A microporosidade dificulta o transporte de calor por radiaçao (principal mecanismo de transporte em alta temperatura) e dificulta a propagação da trinca, contribuindo para a resistência ao choque térmico. Além disso, apresenta a vantagem de baixo peso. Além disso, a formação de poros ocorre espontaneamente, ou seja, é pela decomposição de fases hidratadas durante a calcinação (NAGAOKA et al., 2006). De acordo com o aumento gradativo da temperatura, as partículas entram em agitação, são dispersas na suspensão e fundidas, fato que ocorre mais facilmente em compostos a base de hidróxidos,

havendo variação de densidade entre as fases (calcinadas e hidratadas), gerando poros. Portanto, materiais que apresentam tais comportamentos através da decomposição destes hidratos, são considerados agentes porogênicos. Com a produção de CA<sub>6</sub> a base de alumina calcinada, necessita-se de um ligante e aditivos orgânicos para consolidar-se. Em altas temperaturas, compostos a base de CaCO<sub>3</sub> e particulados orgânicos dos dispersantes também são liberados no sistema deixando poros no material.

CA<sub>6</sub> apresenta grãos em 2 formas principais: 1) plaquetas formadas pelo crescimento preferencial no plano basal, região de favorecimento da difusividade; 2) morfologia com contornos curvados resultante da nucleação entre as interfaces da alumina e do aluminato de cálcio (CA). A formação de poros nas estruturas de CA<sub>6</sub> pode ocorrer durante a sinterização ou através da introdução de porogênicos orgânicos, tais como amido e suspensões com espuma (contendo surfactantes). Devido ao alto consumo de energia dos materiais pré-formados, rotas alternativas têm sido desenvolvidas tais como a combinação de precursores como Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e CaCO<sub>3</sub>.

#### 3.5 Rotas de síntese de hexaluminato de cálcio

O CA<sub>6</sub> tem sido produzido a partir da combinação de precursores de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e CaCO<sub>3</sub>. Nesses casos, a geração de poros durante as reações de decomposição pode ser parcialmente preservada durante a sinterização. Apesar do alto nível de porosidade obtido, o uso de precursores carbonatados produz inevitavelmente CO<sub>2</sub> como sub produto (entre 590 – 753 °C).

$$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2^{\uparrow}$$
 (Equação 8)

Durante a decomposição, aumenta-se a distância média entre as partículas e reduz o número de pontos de contato entre os reagentes, causando maior concentração de cálcio, originando inicialmente grandes formações da fase  $C_{12}A_7$  (Equação 3). Estudos mostram que CaO e Ca(OH)<sub>2</sub> são fontes de cálcia estratégicas para produção de CA<sub>6</sub> na indústria, pois, são fases com menor percentual de liberação de gases tóxicos no sistema final (durante aplicação no processo industrial) (OLIVEIRA, et al., 2015; SALOMÃO, et al., 2018).

CA<sub>6</sub> também tem sido produzido por meio de suspensões aquosas de alumina hidráulica (ρ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Ligantes inorgânicos hidráulicos são materiais promissores para a consolidação da mistura de pós devido a sua reação direta com água durante a hidratação e conversão em cerâmica durante tratamento térmico, não ocorrendo a emissão de gases tóxicos.

Sua capacidade ligante é devido a fácil reidratação da p-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> quando em contato com a água, que durante a reação forma uma pequena camada de gel amorfo que se cristaliza, parcialmente em forma de baierita e boemita, e garante alta área superficial, conforme equação 9.

 $\rho$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O  $\rightarrow$  Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.3H<sub>2</sub>O (baierita) + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.(1-2)H<sub>2</sub>O (boemita) (Equação 9)

As precauções quanto ao uso da alumina hidráulica estão ligados ao risco de explosão entre 200 – 300 °C (ISMAEL et al., 2007), processo de cura só se inicia a partir de 18 °C e seu preço é maior do que os compostos que necessitam de um ligante orgânico (PARR; WOHRMEYER, 2006), tal como alumina calcinada ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

## **4 MATERIAIS E MÉTODOS**

Nesta seção serão apresentadas as matérias-primas utilizadas, os procedimentos experimentais e as caracterizações dos produtos obtidos.

## 4.1 Matérias-primas

As matérias-primas utilizadas neste trabalho foram: alumina calcinada ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, A1000SG, Almatis, USA), alumina hidráulica ( $\rho$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Alphabond 300, Almatis, USA), carbonato de cálcio (CaCO<sub>3</sub>, Vetec, Brasil), óxido de cálcio (CaO, Vetec, Brasil) e hidróxido de cálcio (Ca(OH)<sub>2</sub>, Synth, Brasil). Estes materiais foram caracterizados quanto à morfologia das partículas por meio de microscopia eletrônica de varredura (EVO MA10; Zeiss) e quanto à distribuição de tamanho de partículas (S3550, Microtrac). Hexaluminato de cálcio (CA<sub>6</sub> Z-Tech refratários, HAC < 45 µm) comercial foi usado como controle. Outras características dos materiais utilizados, fornecidas pelos fabricantes, são apresentadas na Tabela 2.

MATÉRIAS- PRIMAS	DENSIDADE (g.cm <sup>-3</sup> )	ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA (m².g⁻¹)	COMPOSIÇÃO (%-p)
α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,9	10,800	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 99,8; Na <sub>2</sub> O: 0,08; Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 0,02; SiO <sub>2</sub> : 0,03; CaO: 0,02; MgO: 0,07
ρ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,8	107,900	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 99,4; Na <sub>2</sub> O: 0,5; Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 0,02; SiO <sub>2</sub> : 0,03; CaO: 0,02; MgO: 0,07
CaCO₃	2,6	5,589	CaCO <sub>3</sub> : 99,0; Sr: 0,1; Na: 0,1; SO <sub>4</sub> : 0,01; K: 0,01; Mg: 0,02; Fe: 0,003; NH <sub>4</sub> : 0,003;

Tabela 2 -	Características	das	matérias-	orimas	utilizadas
I a D C I a Z - 1	Calacteristicas	uas	materias	Jiiiias	umzauas

			Cl: 0,001; Ba: 0,005;
			F: 0,0015
			CaO: 95,0; Fe: 0,1; Pb:
	2,1	1,257	0,005; CI: 0,05; SO <sub>4</sub> : 0,5; 4 %
CaO			Perda total por ignição e
			insolubilidade do processo
		4.4.95.4	Ca(OH) <sub>2</sub> : 95,0; CO <sub>3</sub> : 3,0;
Ca(OH) <sub>2</sub>	2,3	14,651	Cl: 0,03; SO <sub>4</sub> : 0,1; Fe: 0,05

Fonte: A autora (2019)

As matérias-primas foram misturadas em diferentes proporções (Tabela 3) previamente calculadas pela estequiometria da reação, confirmando por análise de difração de raios X (Figuras 9 e 10), visando à produção isolada de hexaluminato de cálcio (CaAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub> = CA<sub>6</sub>) seguindo as equações gerais:

$$6AI_2O_3 + CaCO_3 \rightarrow 6AI_2O_3 + CaO + CO_2\uparrow \rightarrow CaAI_{12}O_{19}$$
(Equação 10)

$$6AI_2O_3 + CaO \rightarrow CaAI_{12}O_{19}$$
 (Equação 11)

 $6AI_2O_3 + Ca(OH)_2 \rightarrow 6AI_2O_3 + CaO + H_2O\uparrow \rightarrow CaAI_{12}O_{19}$ (Equação 12)

Tabela 3 - Condições utilizadas para a síntese do hexaluminato de cálcio a partir de diferentes composições

COMPOSIÇÕES	PROPORÇÃO (%p)
α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CaCO <sub>3</sub>	85,9:14,1
α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CaO	90:10
α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Ca(OH) <sub>2</sub>	89:11
ρ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CaCO <sub>3</sub>	88:12
ρ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CaO	92:8
ρ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Ca(OH) <sub>2</sub>	90,5:9,5

Fonte: A autora (2019)

#### 4.2 Procedimento experimental



As etapas iniciais básicas são ilustradas no fluxograma abaixo (Figura 2):



As condições utilizadas no preparo das suspensões aquosas são apresentadas na Tabela 4. O percentual de dispersante utilizado em cada composição foi previamente determinado com testes de bancada (prático) variando em aproximadamente 0,2% até que a consistência e viscosidade chegasse em ponto moldável. O ligante utilizado foi o cimento de aluminato de cálcio (CAC), comercializado como "Secar 71".

COMPOSIÇÕES	LIGANTE (%p)	DISPERSANTE (%p)	TEOR DE SÓLIDOS
α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –CaCO <sub>3</sub>	25	Poliglicol (0,16)	78
α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –CaO	25	Polimetacrilato de sódio (2,0)	75,8
α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –Ca(OH) <sub>2</sub>	25	Polimetacrilato de sódio (1,0)	74

Tabela 4 - Condi	ções utilizadas no	preparo de α	$-Al_2O_3 e \rho - Al_2O_3$
	3		

Fonte: A autora (2019).

ρ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CaCO <sub>3</sub>	-	Poliglicol (1,4)	66
ρ-Al₂O₃-CaO	-	Poliglicol (1,6)	57
ρ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Ca(OH) <sub>2</sub>	-	Poliglicol (2,8)	54

Fonte: A autora (2019)

As suspensões foram caracterizadas quanto ao tempo de endurecimento inicial (trabalhabilidade) e final (presa). O ensaio consistiu em verter as suspensões em um porta amostras (180 mL) sobre uma placa de vidro e colocá-lo no suporte do equipamento de registro automático Vicat (Vicatronic E044 – Solotest), mantendo-se sob a temperatura ambiente, aproximadamente 25 °C. A distância de penetração da agulha na amostra foi medida a cada 2 minutos, para um total de 90 medidas. Dessa forma foi determinado o tempo em que a distância de penetração diminuiu (trabalhabilidade) até o tempo em que a agulha não conseguiu mais penetrar na amostra (presa). Em seguida, as suspensões foram preparadas e utilizadas na moldagem de amostras utilizando-se moldes cilíndricos de PVC (16 mm diâmetro X 18 mm ou 4 mm de altura) e moldes de aço inox em formato prismático (75 mm comprimento X 12,5 mm largura X 12,5 mm altura) sobre uma mesa vibratória.

Após a moldagem, os corpos de prova foram submetidos aos processos de cura, secagem e sinterização, conforme fluxograma a seguir (Figura 3):



Figura 3 - Fluxograma das etapas iniciais de preparo das amostras de CA<sub>6</sub>

Fonte: A autora (2019).

#### 4.3 Caracterizações dos produtos obtidos

Os produtos obtidos após tratamento térmico a 1550 e 1600 °C foram caracterizados quanto à retração, fases cristalinas, microestrutura, densidade real, resistência mecânica à compressão uniaxial, porosidade aparente e distribuição de tamanho de poros. Os produtos produzidos a 1600 °C também sofreram procedimento de choque térmico sendo posteriormente caracterizados quanto à resistência mecânica à compressão diametral, porosidade aparente, distribuição de tamanho de poros e módulo de elasticidade.

As fases cristalinas foram avaliadas usando um difratômetro XRD – 6000 (Shimadzu, radiação CuKα = 1,54439 Å), a microestrutura foi caracterizada por MEV - EVO MA10 (Zeiss), a densidade usando um picnômetro de hélio Upyc - 1200, V5.04 (Quantachrome), resistência mecânica usando uma máquina de ensaios mecânicos DL - 10.000 (EMIC), a distribuição de tamanho de poros por Autopore IV - 9500 (Micromeritics) e o módulo elástico usando equipamento Sonelastic.

O picnômetro de hélio é constituído por duas câmaras de volumes conhecidos (por calibração prévia): a câmara onde se coloca a amostra ( $V_m$ ) e a câmara de expansão ( $V_z$ ), ligadas por uma válvula (válvula de expansão). Depois de levado todo o sistema à pressão atmosférica, a câmara de expansão é isolada, fechando-se a válvula de expansão e pressurizando-se a câmara que contém a amostra até uma pressão P<sub>1</sub> (cerca de 17 psi). Seguidamente, a válvula de expansão é aberta e, em consequência, ocorre um abaixamento de pressão para P<sub>2</sub>. Admitindo comportamento ideal do hélio, o volume do sólido é calculado a partir da seguinte equação:

$$P_1 (V_a - V_s) = P_2 (V_a - V_s + V_e)$$
 (Equação 13)

$$V_{s} = V_{a} - V_{e} / (P_{1} / P_{2} - 1)$$
 (Equação 14)

onde:  $V_a$  é o volume da câmara da amostra;  $V_e$  é o volume da câmara de expansão;  $V_s$  é o volume do sólido.

A resistência mecânica à compressão uniaxial foi medida utilizando-se uma velocidade de deslocamento de 0,15 mm/min. A tensão de ruptura  $\sigma_R$  (MPa) foi calculada de acordo com a equação:

$$\delta_{R} = [(4P)/(\pi D^{2})$$
 (Equação 15)

onde P (N) é a carga máxima requerida para fraturar cada amostra e D (mm) é o diâmetro médio das amostras.

A porosidade aparente (PA) foi avaliada seguindo o método baseado no princípio de Arquimedes (ASTMC 830), as amostras (sinterizadas e a verde) em triplicata foram inicialmente pesadas a seco ( $M_s$ ) e imersas sob vácuo em água ( $\rho$ =1,0 g/cm<sup>3</sup>) ou querosene ( $\rho$ =0,8 g/cm<sup>3</sup>), respectivamente. Após 1 hora de imersão, as amostras foram novamente pesadas quando imersas no líquido ( $M_i$ ) e úmidas ( $M_u$ ). Assim, a porosidade aparente foi calculada pela massa de líquido retida em seus poros abertos como apresentado pela equação:

$$PA = 100\% * [(M_u - M_s)/(M_u - M_i)]$$
 (Equação 16)

A porosidade total geométrica foi calculada a partir dos resultados de densidade aparente teórica (DA) e densidade volumétrica teórica (DV), onde DA é a razão entre a massa (m) e o volume calculado, bem como DV é a soma entre o produto do volume da fonte de cálcia com o valor de sua densidade e o produto do volume da alumina com a o valor de sua densidade, conforme equação:

A distribuição de tamanho de poros foi avaliada pela técnica de porosimetria de mercúrio, o diâmetro do poro no qual o mercúrio penetra é relacionado à pressão aplicada através da equação de Washburn, válida para poros de formato cilíndrico, onde D é o diâmetro do poro, P é a pressão aplicada,  $\gamma$  é a tensão superficial do mercúrio e  $\phi$  é o ângulo de contato (130°) entre o mercúrio e a amostra. O volume de mercúrio (V) que penetra os poros é medido diretamente em função da pressão aplicada (P). Da curva resultante do volume cumulativo de mercúrio para sucessivos

aumentos de pressão (curva de intrusão) pode extrair-se o tamanho e distribuição de tamanho dos poros.

$$D = -4\gamma P^{-1}cos(\phi)$$
 (Equação 18)

Suspensões também foram preparadas e usadas na moldagem de amostras cilíndricas (16 mm X 18 mm) e em barras (75 mm X 12,5 mm X 12,5 mm). Após a moldagem, cura e secagem, as amostras foram queimadas a 1000°C e sinterizadas somente a 1600 °C por 2 horas. Após a sinterização as amostras foram submetidas a ensaios de choque térmico.

Para avaliar o dano por choque térmico, foi utilizado o método de ciclos múltiplos (fadiga térmica), no qual os corpos de prova foram submetidos a diversos ciclos de aquecimento e resfriamento bruscos, mantendo a diferença de temperatura fixa em valores superiores aos necessários para nuclear trincas ( $\Delta T_{ensaio} \ge \Delta T_c$ ). Cada amostra foi inserida em um forno previamente aquecido com temperatura fixa de 1025 °C, permanecendo por um intervalo de 15 min. Posteriormente, foram rapidamente retiradas do forno e resfriadas em temperatura ambiente, caracterizando um  $\Delta T$  aproximado de 1000 °C. Foram realizados 10 ciclos, sendo um ciclo completo o processo de aquecer e resfriar o corpo de prova.

As amostras cilíndricas antes e após procedimento de choque térmico foram caracterizadas quanto à resistência mecânica à compressão diametral (EMIC DL 10.000), porosidade aparente e distribuição de tamanho de poros. As amostras em barras antes e após procedimento de choque térmico foram caracterizadas quanto ao módulo elástico.

A resistência mecânica à compressão diametral foi medida usando uma velocidade de deslocamento de 0,05 mm/min. A tensão de ruptura  $\sigma_R$  (MPa) será calculada de acordo com a equação abaixo.

$$\delta_{R} = [P/(\pi h D)$$
 (Equação 19)

onde P (N) é a carga máxima requerida para fraturar cada amostra, d (mm) é o diâmetro médio e h (mm) é a altura média das amostras.

A porosidade aparente e distribuição de tamanho de poros foram avaliados seguindo as metodologias descritas anteriormente (Equações 16 e 18)

O módulo elástico foi obtido pelo método de excitação por impulso (nãodestrutivo). Nesta técnica, os módulos elásticos são calculados a partir do som emitido pelo corpo de prova ao sofrer uma pequena pancada mecânica. Este som, ou resposta acústica, é composto pelas frequências naturais de vibração do corpo que são proporcionais aos módulos elásticos e sua amplitude decai de acordo com o amortecimento do material. Para geometrias simples como barras existe uma relação unívoca entre as frequências naturais de vibração com as dimensões, a massa e os módulos de elasticidade do corpo de prova. A avaliação do módulo elástico de um material cerâmico é útil na determinação de sua integridade estrutural. Este ensaio pode indicar o grau de ligação e a presença de possíveis macrotrincas ou laminações, envolvendo medidas de frequência de uma onda harmônica induzida em uma amostra. Os métodos dinâmicos aplicando técnicas sônicas e ultrassônicas que excitam continuamente a amostra são os mais utilizados atualmente para medidas de módulo elástico.

A Tabela 5 apresenta um resumo dos ensaios realizados.

PROPRIEDADE	TÉCNICA	AMOSTRAS (%-p)	TAMANHO DA AMOSTRA	CONDIÇÕES DO ENSAIO
Retração	% Variação dimensional		16 x 18 mm (D x A) 75 x 12,5 x 12,5 mm (C x A x L)	Sinterização: 1550 e 1600 °C
Fases Cristalinas	DRX Difração de Raios X		16 x 4 mm (D x A)	Sinterização: 1550 e 1600 °C
Microestrutura	MEV Microscopia Eletrônica de Varredura		16 x 18 mm (D x A)	Sinterização: 1550 e 1600 °C 1600 °C - CT
Densidade Real	Picnometria de He	α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CaCO <sub>3</sub> α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CaO α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Ca(OH) <sub>2</sub>	16 x 18 mm (D x A)	Sinterização: 1550 e 1600 °C
Resistência	Compressão Uniaxial	ρ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CaCO <sub>3</sub> ρ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CaO ρ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Ca(OH) <sub>2</sub>	16 x 18 mm (D x A)	Sinterização: 1550 e 1600 °C
Wetanita	Compressão Diametral		16 x 18 mm (D x A)	Sinterização: 1550 e 1600 °C 1600 °C - CT
Porosidade Aparente	Método de Arquimedes		16 x 18 mm (D x A)	A verde - sem tratamento térmico Sinterização: 1550 e 1600 °C 1600 °C - CT
Distribuição de Tamanho de Poros	Porosimetria por Intrusão de Mercúrio		16 x 18 mm (D x A)	Sinterização: 1550 e 1600 °C 1600 °C - CT
Módulo de Elasticidade	Excitação por Impulsos		75 x 12,5 x 12,5 mm (C x A x L)	Sinterização: 1550 e 1600 °C 1600 °C - CT

Tabela 5 - Condições aplicadas as amostras produzidas por moldagem direta

Fonte: A autora (2019).
### **5 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### 5.1 Caracterização das matérias-primas e suspensões aquosas das composições

É de extrema importância conhecer as características das matérias-primas usadas na síntese do hexaluminato de cálcio uma vez que tais características influenciam nas suas propriedades como resistência mecânica, porosidade, densidade, formação de fases, microestrutura entre outros.

Os resultados obtidos para a caracterização das matérias-primas quanto à morfologia e distribuição de tamanho de partículas são apresentados nas Figuras 4 e 5.

**Figura 4** - Micrografias eletrônicas de varredura das matérias-primas usadas na síntese da fase CA<sub>6</sub> comparado ao pó comercial.



Fonte: A autora (2019).

A alumina calcinada ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) apresentou partículas mais finas (D<sub>50</sub> = 0,5 µm) quando comparada a alumina hidráulica ( $\rho$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, D<sub>50</sub> = 10 µm). Entre as fontes de cálcio usadas, o CaCO<sub>3</sub> também apresentou partículas menores (D<sub>50</sub> = 3 µm) em forma de pequenos aglomerados quando comparado ao Ca(OH)<sub>2</sub> com D<sub>50</sub> = 8 µm e principalmente o CaO (D<sub>50</sub> = 9,5 µm).



**Figura 5** - Distribuição de tamanho de partículas das matérias-primas usadas na síntese da fase  $CA_6$ 

Fonte: A autora (2019).

Além disso, pode ser observado que o  $CA_6$  comercial é formado por placas (Figura 6). De fato, o crescimento dos grãos de  $CA_6$  é responsável pela orientação final de sua microestrutura. Durante o processamento, é necessário evitar a formação de aglomerados entre as matérias-primas, pois, este fato pode afetar a microestrutura de diferentes formas:

1- Devido as diferenças na extensão das áreas de contato entre  $CaCO_3$  e  $Al_2O_3$ , já que grãos de  $CA_6$  começam a serem formados nas superfícies de contato entre eles. A presença de aglomerados reduz as áreas de contato e consequentemente o número de grãos formados por unidade de volume será menor;

2- Devido as diferenças na porosidade ou espaços livres entre os grãos de CA<sub>6</sub>: aglomeração tende a produzir baixa densidade em corpos à verde, pois, se não houver espaços livres, o crescimento dos grãos será impedido por outros grãos do mesmo material;

3- Devido as diferenças de velocidade da reação (Equações 10 – 12), poderia influenciar no aparecimento de uma fase líquida transiente (GUZMAN, 2003; OLIVEIRA et al., 2015)

Em contrapartida, quando as matérias-primas são bem dispersas, CA<sub>6</sub> tem poros pequenos e seus grãos crescem rapidamente em uma direção delimitada por outros grãos, resultando em grãos com tamanhos menores e limites curvos.

A ilustração a seguir (Figura 6) apresenta o possível mecanismo para a produção de CA<sub>6</sub> comercial.

Figura 6 - Ilustração esquemática do processo de formação do CA<sub>6</sub> comercial





 $\square$  Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  $\blacksquare$  CaCO<sub>3</sub>  $\blacksquare$  CA<sub>6</sub>

Fonte: Adaptado de SCHNABEL, et al. (2011).

Os resultados das medidas da distância de penetração da agulha nas suspensões usadas para a moldagem das amostras em função do tempo são apresentados na Figura 7.



**Figura 7 -** Distância de penetração da agulha em função do tempo em suspensões de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e p-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, mantendo-se a temperatura ambiente em 25 °C.

Fonte: A autora (2019).

Observa-se que na presença de CaCO<sub>3</sub> ocorreu retardamento do tempo de pega usando  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Já quando usado  $\rho$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o retardamento foi muito

mais intenso e também na presença de Ca(OH)<sub>2</sub>. Por outro lado, composições  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com CaO e Ca(OH)<sub>2</sub> apresentam um tempo de pega muito curto (< 20 min), o que dificultou a moldagem das amostras e poderá dificultar quando aplicado no revestimento de fornos para a produção de isolamento a base de CA<sub>6</sub>.

Quando o CaCO<sub>3</sub> é aquecido a temperatura entre 700 - 800 °C, ele se decompõe em óxido de cálcio (CaO) e dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), conforme apresentado na reação (2). Entretanto, o CaO ao entrar em contato com a água há implosão, ou seja, há dissociação dos íons em suspensão e em torno de seu grão forma-se uma solução supersaturada. Há nesse primeiro momento o aparecimento dos íons Ca<sup>2+</sup> e (OH)<sup>-</sup>, iniciando a formação e cristalização do hidróxido de cálcio (Ca(OH)<sub>2</sub>). Trata-se de um processo que desenvolve gradualmente muito calor (processo exotérmico: 272 kcal/kg cal), acelerando o processo de hidratação do ligante (LORENZ; BUHR; RACHER, 2005). Portanto, o CaO é a fonte de cálcia com maior efeito acelerador do tempo de pega e este fator é intensificado quando em reação com  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pela presença do CAC (< 20 min).

# 5.2 Caracterização de hexaluminato de cálcio obtido por meio de moldagem direta quanto à porcentagem de retração pela queima/sinterização

As amostras cilíndricas produzidas por moldagem direta foram medidas, antes e após a queima, obtendo-se as porcentagens de retrações de diâmetro e espessura nas diferentes temperaturas de queima. Na Figura 8 são apresentados os resultados para as composições de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e  $\rho$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com as diferentes fontes de cálcio.

**Figura 8 -** Porcentagem de retração de diâmetro e espessura para as composições de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e  $\rho$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em diferentes temperaturas de queima.



Fonte: A autora (2019).

Observa-se que com o aumento da temperatura de queima ocorreu maior percentual de retração de diâmetro e espessura. No geral, as composições apresentaram percentual de retração próximo, com exceção da composição p-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ca(OH)<sub>2</sub> a 1600 °C o qual apresentou o maior percentual de retração.

As diferenças nos percentuais de retração das composições acima estão diretamente relacionadas com a sua microestrutura em três principais fatores: 1-Tamanho de partícula das matérias-primas; 2- Rearranjo e crescimento dos grãos na estrutura cristalina; 3- Volume e tamanho dos poros. Conforme apresentado no tópico 5.1 deste trabalho, é necessário identificar o método de processamento adequado para cada tipo de processo industrial a ser aplicado e cada tipo de produto a ser produzido, evitando principalmente a formação de aglomerados nas matérias-primas, pois, este fato pode prejudicar o empacotamento das partículas na matriz (GUZMAN, 2003; OLIVEIRA et al., 2015).

O empacotamento nada mais é do que o arranjo das partículas de CA<sub>6</sub>, tal que os espaços entre as partículas maiores são preenchidos pela classe de partículas menores e assim sucessivamente. Este efeito se intensifica com o aumento da temperatura (o qual ocorre a agitação das moléculas devido energia envolvida no sistema) e contribui para o percentual de retração obtido nas diferentes composições.

5.3 Caracterização de hexaluminato de cálcio obtido por meio de moldagem direta quanto às fases cristalinas Os resultados obtidos por Difração de Raios X para as amostras preparadas a partir de composições de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e  $\rho$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> são apresentados nas Figuras 9 e 10, respectivamente.

**Figura 9** - Difratogramas de raios X obtidos para as amostras preparadas a partir das composições: (a)  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaCO<sub>3</sub> 1550 °C, (b)  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaCO<sub>3</sub> 1600 °C, (c)  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO 1550 °C, (d)  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO 1600 °C, (e)  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ca(OH)<sub>2</sub> 1550 °C e (f)  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ca(OH)<sub>2</sub> 1600 °C.



Fonte: A autora (2019).

**Figura 10** - Difratogramas de raios X obtidos para as amostras preparadas a partir das composições: (a)  $\rho$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaCO<sub>3</sub> 1550 °C, (b)  $\rho$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaCO<sub>3</sub> 1600 °C, (c)  $\rho$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO 1550 °C, (d)  $\rho$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO 1600 °C, (e)  $\rho$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ca(OH)<sub>2</sub> 1550 °C e (f)  $\rho$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ca(OH)<sub>2</sub> 1600 °C.



Fonte: A autora (2019).

Observa-se nos difratogramas das amostras  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a presença da fase CaAl<sub>4</sub>O<sub>7</sub> (CA<sub>2</sub>) além da fase desejada (CaAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub>) devido ser a principal fase presente no ligante usado (CAC). Dessa forma, pode-se concluir que ocorreu a conversão completa das fontes de alumina e cálcio em CA<sub>6</sub> nas diferentes temperaturas de queima.

# 5.4 Caracterização de hexaluminato de cálcio obtido por meio de moldagem direta quanto à microestrutura

A caracterização das amostras obtidas a partir de precursores  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e  $\rho$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi realizada quanto à microestrutura por meio da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV), sendo apresentada nas Figuras 11 e 12, respectivamente.

Pode-se observar que os cristais de  $CA_6$  produzidos a partir de diferentes composições apresentaram diferentes morfologias. Cristais mais finos e longos foram obtidos a partir de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e com contornos curvados e mais regulares foram obtidos a partir de  $\rho$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Como as fontes de alumina são os principais componentes das formulações, é razoável considerar que estes resultados podem ser atribuídos às diferenças físicoquímicas entre elas. O desenvolvimento de grãos CA<sub>6</sub> com morfologia diferente pode ser explicada em termos de mecanismos de reações diferentes, resultante de diferenças na reatividade dos pós. A formação do CA<sub>6</sub> é uma reação baseada na difusão em estado sólido e durante os primeiros estágios de sinterização a densificação entre as partículas é prejudicada, pois, a reação ocorre principalmente nos pontos de contato entre as partículas e suas dimensões exercem um papel fundamental (AN; CHAN; SONI, 1996). Quando partículas de alumina mais grosseiras (como p-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) são rodeadas por partículas finas de cálcia, em temperaturas próximas a 1400 °C, a fase CA é preferencialmente formada nos pontos de contato, gerando uma pequena porção de fase líquida. Com a continuação no processo de sinterização, este líquido dissolve mais alumina das partículas vizinhas precipitando outros compostos mais ricos em alumina, CA<sub>2</sub> inicialmente e por fim CA<sub>6</sub>.

A microestrutura e, portanto, as propriedades do corpo cerâmico, podem ser controladas através de dois parâmetros principais: 1) morfologia e distribuição de tamanho de partícula e 2) a dispersão do material no meio líquido.

**Figura 11 -** Micrografias eletrônicas de varredura para as amostras de CA<sub>6</sub> obtidas por meio de moldagem direta a partir das composições de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com diferentes fontes de cálcio (CaCO<sub>3</sub>, CaO, Ca(OH)<sub>2</sub>) sinterizadas a 1550 °C e 1600 °C.



Fonte: A autora (2019).

**Figura 12 -** Micrografias eletrônicas de varredura para as amostras de CA<sub>6</sub> obtidas por meio de moldagem direta a partir das composições de p-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com diferentes fontes de cálcio (CaCO<sub>3</sub>, CaO, Ca(OH)<sub>2</sub>) sinterizadas a 1550 °C e 1600 °C.



Fonte: A autora (2019).

Assim, com a formação de fase líquida na região de contato entre  $\rho$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e as fontes de cálcio, os cristais formados tendem a serem mais espessos e regulares. Dessa forma, o maior número de contatos, forneceu a nucleação de um maior número de grãos CA<sub>6</sub> resultando em um crescimento com menor razão de aspecto, com contornos curvados e de maneira uniforme.

Por outro lado, para o uso de partículas finas ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) houve um processo de difusão com baixa geração de fase líquida. Devido a isso, a interdifusão atômica ocorreu principalmente em poucos planos de alta energia cristalográfica, gerando cristais mais assimétricos que cresceram até colidir uns com os outros, apresentando aglomeração durante o processamento e menor densidade. Assim, grãos de CA<sub>6</sub> (AN; CHAN; SONI, 1996) tiveram espaço suficiente para se desenvolverem com alta razão de aspecto, mais finos e longos.

A ilustração apresentada na Figura 13 mostra o possível mecanismo para a produção de CA<sub>6</sub> a partir de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e  $\rho$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.





Fonte: SALOMÃO, et al., (2017).

# 5.5 Caracterização de hexaluminato de cálcio obtido por meio de moldagem direta quanto à densidade real

Os resultados do ensaio de densidade por picnometria de hélio para as amostras preparadas por meio de moldagem direta são apresentados na Figura 14.

**Figura 14** - Densidade de amostras de CA<sub>6</sub> obtidas por moldagem direta a partir das composições de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e p-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com diferentes fontes de cálcio (CaCO<sub>3</sub>, CaO, Ca(OH)<sub>2</sub>) sinterizada a 1550°C e 1600°C



Fonte: A autora (2019).

Uma característica peculiar do p-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é que ele tem uma eficiência de empacotamento significativamente menor que a  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, menor densidade, que normalmente contém 10-15% em peso de água quimicamente ligada, gerando uma maior porosidade dos corpos a verde. Estruturas compostas por aproximadamente 41% de poros, a densidade aparente do CA<sub>6</sub> é 3,0 g.cm<sup>-3</sup>. A densidade real (DR) ou massa específica real é o volume real que determinado sólido ocupa não considerando a sua porosidade, que corresponde a 3,8 g.cm<sup>-3</sup>. De fato, todas as amostras apresentaram densidades reais muito próximas por se tratar da mesma fase obtida (CA<sub>6</sub>). Para utilização do CA<sub>6</sub> principalmente como isolante térmico, espera-se uma densidade próxima a aparente, pois apresenta um percentual de densificação e porosidade adequados para tal aplicação (GUZMAN, 2003; STUDART et al., 2006; OLIVEIRA et al., 2015).

A aglomeração de matérias-primas no preparo de uma suspensão para produção de um corpo cerâmico microporoso tende a produzir baixa densidade em corpos à verde devido ao volume e tamanho dos poros, pois, se não houver espaços livres (poros), o crescimento dos grãos será impedido por outros grãos do mesmo material. Entretanto, materiais porosos impedem o fluxo de energia térmica e acústica em ambientes controlados, sendo quanto mais poroso, menor sua densidade.  $CA_6$  quando produzido por  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentam diâmetro médio dos poros (DMP) menores (na faixa de 0,75 – 1,15 µm) quando comparadas com  $\rho$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (na faixa de 2 - 3 µm), conforme será apresentado no capítulo 5.8.

# 5.6 Caracterização de hexaluminato de cálcio obtido por meio de moldagem direta quanto à resistência mecânica à compressão uniaxial

A avaliação da resistência mecânica é um fator primordial, pois determina o tipo de aplicação ideal para um determinado material. O ensaio à temperatura ambiente (a frio) é importante pois fornece uma boa ideia do grau de formação das ligações ocorridas durante o processo de fabricação e sinterização do isolante e sua capacidade de resistir aos impactos mecânicos gerados no manuseio, bem como de suportar abrasão e impactos em temperaturas de aplicação próximas ao ambiente (ANTONOVIC et al., 2013).

O ensaio de compressão uniaxial consistiu na avaliação da tensão de ruptura do hexaluminato de cálcio (CA<sub>6</sub>) quando submetido a esforços físicos, regido pela norma brasileira ABNT NBR 6224/2001 (VALDO; PEITER; SILVEIRA, 2012). Os resultados são apresentados na Figura 15.

#### Figura 15 -

**Figura 15 -** Resistência a compressão uniaxial de amostras de CA<sub>6</sub> obtidas por moldagem direta a partir das composições de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e  $\rho$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com diferentes fontes de cálcio (CaCO<sub>3</sub>, CaO, Ca(OH)<sub>2</sub>) sinterizadas a 1550 °C e 1600 °C.



Fonte: A autora (2019).

Os resultados mostraram que as composições ρ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentam resistência mecânica muito menor quando comparadas às α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### 5.7 Porosidade aparente

Os resultados de porosidade aparente das amostras avaliadas por meio do método de Arquimedes antes e após a queima são apresentados na Figura 17. Uma característica peculiar em relação à  $\rho$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, é que possui uma eficiência de empacotamento significativamente mais baixa do que  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (mesmo sendo um composto altamente estável), menor densidade, que contém tipicamente 10-15% em peso de água ligada quimicamente, gerando uma maior porosidade dos corpos a verde.

Após a queima, o hexaluminato de cálcio produzido também apresenta uma estrutura homogênea com alta porosidade aparente (aproximadamente 75%), apesar da redução causada pela sinterização (LEITE, et al, 2015). De fato, CA<sub>6</sub> preparados a partir das composições  $\rho$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentaram alta porosidade, muito superior (aproximadamente 65%) a verificada para as composições  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

(aproximadamente 25%). Cabe relembrar que  $\rho$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se transformam em outras fases de transição até  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com o aumento da temperatura, ocasionando um aumento significativo da porosidade do corpo. De acordo com a literatura, a porosidade aberta do hexaluminato de cálcio a partir de composições de  $\rho$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é de aproximadamente 60% (OLIVEIRA et al., 2015). Especificamente, para a composição  $\rho$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaCO<sub>3</sub> sinterizadas a 1600 °C, a porosidade aberta chega a 62,7% de poros, concordando com os resultados verificados no presente trabalho.

A Figura 16 apresenta uma ilustração esquemática sobre a formação dos poros de acordo com o aumento da temperatura e formação das fases intermediárias numa matriz de α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaCO<sub>3</sub>, conforme descrição abaixo:

- a) Em temperatura ambiente (T = 25 °C), a suspensão é formada pela matriz principal (α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e agregados de CaCO<sub>3</sub> que possuem poros fechados, ou seja, são compostos por um percentual de porosidade interna;
- b) Com o aumento gradativo da temperatura (T = 500 900 °C), o CaCO<sub>3</sub> se decompõe, havendo liberação de gás dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), formando os primeiros poros abertos;
- c) Entre 1100 1362 °C há fusão do CaO, formando pequena porção de fase líquida na interface com a matriz de alumina – fase CA;
- d) Até 1400 °C, mais alumina vai se dissolvendo na fase CA e inicia-se a formação da fase CA<sub>2</sub>
- e) Entre 1400 e 1500 °C, CA<sub>2</sub> reage com mais alumina e há a formação da fase CA<sub>6</sub>;
- f) Em temperaturas acima de 1500 °C a fase CA<sub>6</sub> se estabiliza quanto a microestrutura e volume de poros.



Fonte: Salomão, et. al., (2016)

**Figura 17 -** Porosidade aparente de amostras de CA<sub>6</sub> obtidas por moldagem direta a partir das composições de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e  $\rho$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com diferentes fontes de cálcio (CaCO<sub>3</sub>, CaO, Ca(OH)<sub>2</sub>) antes da queima (a verde) e após a queima (1550 °C e 1600 °C).



Fonte: A autora (2019).

Os valores teóricos de porosidade total geométrica pré-determinada para o  $CA_6$  quando produzido pela rota  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–CaCO<sub>3</sub> foi de 50,5 ± 0,5 % de acordo com a literatura.

**Tabela 6 -** Propriedades teóricas do CA<sub>6</sub> como densidade aparente (DA), densidade volumétrica (DV) e porosidade total geométrica (PT)

COMPOSIÇÕES	DA (g/cm <sup>3</sup> )	DV (g/cm <sup>3</sup> )	PT (%)
α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –CaCO <sub>3</sub>	1,89	3,74	49,50
α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –CaO	1,78	3,88	54,10
α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –Ca <b>(</b> O <b>H)</b> <sub>2</sub>	1,71	3,64	53,00
ρ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CaCO <sub>3</sub>	1,15	2,73	58,02
ρ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CaO	1,04	2,76	62,14
ρ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Ca <b>(OH)</b> 2	1,03	2,66	61,28

### 5.8 Distribuição de tamanho de poros

As Figuras 18 e 19 apresentam a distribuição de tamanho de poros das amostras produzidas por  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e  $\rho$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, respectivamente.

**Figura 18 -** Distribuição de tamanho de poros para amostras de CA<sub>6</sub> obtidas por moldagem direta a partir das composições de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com diferentes fontes de cálcio (CaCO<sub>3</sub>, CaO, Ca(OH)<sub>2</sub>), sinterizadas a 1550 e 1600 °C.







**Figura 19 -** Distribuição de tamanho de poros para amostras de CA<sub>6</sub> obtidas por moldagem direta a partir das composições de p-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com diferentes fontes de cálcio (CaCO<sub>3</sub>, CaO, Ca(OH)<sub>2</sub>), sinterizadas a 1550 e 1600 °C.

Fonte: A autora (2019).

dV/dlog(d) cm<sup>3</sup>/g

É notório que CA<sub>6</sub> quando produzido por  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentam diâmetro médio dos poros (DMP) na faixa de 0,75 – 1,15 µm e, portanto, menores do que a rota p-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Isso ocorre devido ao empacotamento das partículas que é facilitado pelo tamanho dos grãos e entrelaçamento entre eles na estrutura cristalina, obtendo um percentual de volume de poros também menor à p-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, podendo ser representado essa diferença de tamanho conforme ilustração a seguir (Figura 20).



Figura 20 - Ilustração hipotética do tamanho das partículas de fontes de alumina e cálcia.

Fonte: Salomão, et. al., (2017).

O CA<sub>6</sub> possui microporosidade devido ao rearranjo da estrutura cristalina, onde pequenas partículas se sobrepõe e entrelaçam como um castelo de cartas. Os espaços nulos formados são os poros, os quais dificultam a transferência de calor por radiação (um dos principais mecanismos de trocadores de calor e reatores industriais), resultando em baixa condutividade térmica em alta temperatura (> 1000 °C) (OLIVEIRA et al., 2015).

# 5.9 Caracterizações de hexaluminato de cálcio obtido por meio de moldagem direta em amostras antes e após submissão ao procedimento de choque térmico (CT).

Todo procedimento de choque térmico foi aplicado à amostras sinterizadas a 1600 °C somente, pois, foi a temperatura de maior estabilidade e ausente de fases intermediárias indesejadas, já que trabalhos anteriores relataram a presença dessas fases em temperaturas inferiores a 1600 °C por DRX (LEITE et. al., 2015; OLIVEIRA et al., 2015).

### 5.9.1 Resistência à compressão diametral

O ensaio de resistência à compressão diametral foi aplicado para amostras cilíndricas antes e após procedimento de choque térmico. É também conhecido como ensaio brasileiro devido ao reconhecimento do engenheiro do Instituto Nacional de Tecnologia (INT), Fernando Luiz Lobo Barboza Carneiro (ANTONOVIC et al., 2013), especialista em concreto, na criação de um método para avaliar a resistência à tração de concretos, em 1962, pela *American Society for Testing Materials* (AKSEL et al., 2002).

Durante a aplicação, o CA<sub>6</sub> deve suportar as tensões termomecânicas decorrentes da ciclagem térmica e do gradiente térmico gerado pela diferença de temperatura entre a face quente e a face fria. As tensões são as responsáveis pela formação das trincas e fissuras o que compromete o desempenho do isolante. A deterioração da resistência mecânica causada pelo choque térmico pode ser minimizada por meio de mecanismos que dificultem a propagação das trincas geradas pelas tensões (AKSEL et al., 2002). O hexaluminato de cálcio possui algumas características que contribuem para esses mecanismos, tais como elevada porosidade, cristais refinados e longos e poros com pequeno diâmetro que dificultam ou impedem a propagação de trincas, tornando o isolante resistente ao choque térmico (CINTRA et al., 2008).

Estudos mostram que os danos por choque térmico comprometem o desempenho dos materiais, tornando-se este fator determinante do seu tempo de vida útil. Se a microestrutura de um material é prejudicada pelos vários ciclos de choque térmicos, a trinca tende a se propagar com maior energia (AN; CHAN; SONI, 1996). Entretanto, nos materiais já fragilizados, as trincas se propagarão de forma mais acentuada no caminho de tendência da pré-deformação em resposta a variação de tensão com o tempo. No material enfraquecido contendo poros e microtrincas a fratura ocorre em baixo nível de tensão aplicada (AKSEL et al., 2002).

Os resultados da resistência à compressão diametral antes e após procedimento de choque térmico das amostras de CA<sub>6</sub> estão apresentadas na Figura 21.

**Figura 21 -** Resistência à compressão diametral de amostras de CA<sub>6</sub> obtidas por moldagem direta a partir das composições de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e  $\rho$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com diferentes fontes de cálcio (CaCO<sub>3</sub>, CaO, Ca(OH)<sub>2</sub>) sinterizadas a 1600 °C antes e após procedimento de choque térmico.



Fonte: A autora (2019).

O formato acicular das partículas de CA<sub>6</sub> (principalmente em  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) favorece o ancoramento, melhorando o desempenho das propriedades a quente, como a resistência mecânica. As partículas mais finas e longas também tenacificam o material, por meio de "amarração" da trinca por ancoramento mecânico de cristais e pelo mecanismo conhecido como "*crack bridging*" (AN; CHAN; SONI, 1996) que significa ponteamento de trinca, onde a energia de propagação das trincas é consumida, diminuindo o caminho percorrido pela mesma e consequentemente o dano por choque térmico (AKSEL et al., 2002). De fato, os resultados apresentados pela composição  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Figura 21) concordam com a literatura pois não foi verificada uma variação significativa entre os valores de resistência antes e após procedimento de choque térmico. Amostras após submissão ao procedimento de choque térmico também foram caracterizadas ao percentual de poros contido nas amostras. CA<sub>6</sub> quando produzido por ρ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentou maior volume de poro e seus resultados estão contidos na Figura 22.

**Figura 22** - Porosidade aparente de amostras de CA<sub>6</sub> obtidas por moldagem direta a partir das composições de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e  $\rho$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com diferentes fontes de cálcio (CaCO<sub>3</sub>, CaO, Ca(OH)<sub>2</sub>) sinterizadas a 1600 °C, antes e após procedimento de choque térmico.



Fonte: A autora (2019).

O procedimento de choque térmico não impactou negativamente nos resultados de porosidade, independente da fonte de alumina e cálcia utilizada na composição do CA<sub>6</sub>. Não houve crescimento dos grãos durante o procedimento porque a fase CA<sub>6</sub> é estável, ou seja, acima de 1500 °C a reação é completa e a microestrutura se estabiliza, não sendo prejudicada após variações térmicas posteriores a sinterização e calcinação.

A descrição volumétrica, quantitativa da distribuição de tamanho de poros foi avaliada por porosimetria de mercúrio, o qual se comporta como um fluido nãomolhante que não penetra espontaneamente em pequenos poros ou fissuras a menos que se aplique uma pressão sobre ele.

Os resultados das análises para as composições  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e  $\rho$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em diferentes temperaturas são apresentados nas Figuras 23 e 24, respectivamente. As amostras apresentaram diâmetro médio de poros variando de 0,6 – 1,5 µm.





Fonte: A autora (2019).



**Figura 24** - Distribuição de tamanho de poros de amostras de CA<sub>6</sub> obtidas por moldagem direta a partir das composições de p-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com diferentes fontes de cálcio (CaCO<sub>3</sub>, CaO, Ca(OH)<sub>2</sub>), sinterizadas a 1600 °C, antes e após procedimento de choque térmico.

Fonte: A autora (2019).

dV/dlog(d) cm<sup>3/g</sup>

De acordo com a literatura, a fase CA<sub>6</sub> produzida comercialmente apresenta uma estrutura homogênea com alta porosidade interna e com tamanho de poro médio de 3-4 µm. A estrutura dos cristais CA<sub>6</sub> (*platelets*) em forma de castelo de cartas é responsável pela microporosidade homogênea do material (AUVRAY; GAULT, 2006). Os poros de pequeno diâmetro impedem o transporte de calor por radiação, o qual, em alta temperatura, representa a principal contribuição para a condutividade térmica de um material (FRIDLAND; ROSADO, 2003). Neste trabalho, o módulo de elasticidade das amostras de CA<sub>6</sub> foram medidos pelo método de excitação por impulso (não-destrutivo), sendo 3 medições para cada corpo de prova (CP) num total de 10 amostras por composição. O módulo elástico correlaciona à deformação elástica sofrida pela amostra com a tensão aplicada. A Figura 25 apresenta os resultados do módulo de elasticidade para as amostras de CA<sub>6</sub> antes e após choque térmico.

**Figura 25 -** Módulo de elasticidade de amostras de CA<sub>6</sub> obtidas por moldagem direta a partir das composições de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e  $\rho$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com diferentes fontes de cálcio (CaCO<sub>3</sub>, CaO, Ca(OH)<sub>2</sub>) sinterizadas a 1600°C antes e após procedimento de choque térmico.



Fonte: A autora (2019).

As propriedades elásticas dos materiais cerâmicos determinam o seu comportamento mecânico e dependem do tipo de ligação e estrutura cristalina. O hexaluminato de cálcio apresenta uma estrutura porosa. Quando os poros são distribuídos de forma aleatória os efeitos da porosidade interferem o mínimo possível na tensão e no módulo de elasticidade (ALEX et al., 2016). A Figura 25 mostra que  $CA_6$  não apresentou alteração do módulo de elasticidade após choque térmico.

De acordo com a literatura (SALOMÃO; FERREIRA; OLIVEIRA, 2016; ALEX et al., 2016), a redução no módulo elástico após procedimento de choque térmico está associada com a formação espontânea de trincas microscópicas nas amostras cerâmicas.

### 6 CONCLUSÕES

Este trabalho mostra que o hexaluminato de cálcio (CA<sub>6</sub>) pode ser produzido por meio da técnica de moldagem direta, usando fontes alternativas (CaO e Ca(OH)<sub>2</sub>) ao CaCO<sub>3</sub>. A alumina calcinada ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) é composta por partículas mais finas (D<sub>50</sub> = 0,5 µm) quando comparada a alumina hidráulica (D<sub>50</sub> = 10 µm) e entre as fontes de cálcio usadas, o CaCO<sub>3</sub> também apresenta partículas menores (D<sub>50</sub> = 3 µm) comparado ao Ca(OH)<sub>2</sub> (D<sub>50</sub> = 8 µm) e principalmente o CaO (D<sub>50</sub> = 9,5 µm). A trabalhabilidade é facilitada em suspensões a base de p-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> já que reagem diretamente com a água, sendo assim, considerados ligantes inorgânicos. Maior percentual de retração do diâmetro e espessura foi obtido por p-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (18 e 20%, respectivamente), devido ao alto volume e maior tamanho de poros (2 – 2,9 µm) contido no material (~ 60%) quando comparado a rota α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (~25%).

Os grãos alongados de CA<sub>6</sub> presentes principalmente na rota  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se comportam como sítios defletores de trincas, aumentando a tenacidade à fratura e consequentemente a resistência ao choque térmico. Maior resistência mecânica (compressão uniaxial = 78 – 130 MPa e compressão diametral = 12 – 18 MPa) foi obtida para  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, bem como maior módulo de elasticidade quando comparada a produção por  $\rho$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Vale ressaltar que o estudo de cerâmicas porosas a base de hexaluminato de cálcio possui poucos periódicos para consulta, pois, trata-se de um tema que vem sendo abordado com mais ênfase há aproximadamente 30 anos somente. Resultados deste trabalho apontam que é possível defender a aplicabilidade do CA<sub>6</sub> em revestimentos de fornos e caldeiras industriais, isolante térmico, filtro de metais fundidos e gases, principalmente em sistemas de produção de vapor e energia elétrica, aquecimento, refrigeração, armazenamento de produtos químicos e entre outros, com a finalidade de controlar o gasto e consumo de energia no processo, reduzindo desperdícios e garantindo o alto desempenho produtivo na indústria. Todas as composições estudadas geram compactos resistentes ao dano por choque térmico.

### 7 ARTIGOS RESULTANTES DO TRABALHO

### 7.1 Produção de trabalhos para revistas

- 7.1.1 Periódicos publicados
  - Oliveira, I. R.; Raniero, L. J.; Leite, V. M. C.; Castro-Raucci, L. M. S.; Oliveira, P.T.; Pandolfelli, C. V. "In vitro apatite-forming ability of calcium aluminate blends". Ceramics International, v. 43, p. 10071-10079, 2017.
  - Oliveira, I. R.; Leite, V. M. C.; Lima, M. P. V. P.; Salomão, R. "Production of porous ceramic material using different sources of alumina and cálcia". Matéria (UFRJ)<sup>JCR</sup>, v. 20, p. 739-746-746, 2015.
- 7.1.2 Periódicos submetidos aguardando feedback
  - \*Leite, V. M. C.; Salomão, R.; Oliveira, I. R. "Produção "in situ" de hexaluminato de cálcio microporoso por moldagem direta usando diferentes fontes de alumina e cálcia". Cerâmica, v.\_\_, pp.\_\_, 20\_\_.
     \*Nota: submissão novembro/2019

### 7.2 Artigos publicados em anais de congressos

- 7.2.1 Congressos internacionais
  - Leite, V. M. C.; Gonçalves, E. P; Salomão, R.; Oliveira, I.R.. Evaluation of the use of hydraulic alumina for the production of calcium hexaluminate. In: 7<sup>th</sup> International Congress on Ceramics & 62° Congresso Brasileiro de Cerâmica, Foz do Iguaçu, 2018.
  - Leite, V. M. C.; Salomão, R.; Oliveira, I. R. "Propriedades mecânicas do Hexaluminato de cálcio produzidos por moldagem direta". In: 13° CIBEM – Congresso Ibero-americano de Engenharia Mecânica, Lisboa, Portugal, 2017.

 Oliveira, I. R.; Leite, V. M. C.; Totti, G. D.; Rossato, L. S.; Salomão, R. "Production of porous ceramic material using different sources of alumina and cálcia". 14º SAM-CONAMET - Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales, 2014, Santa Fé, Argentina.

### 7.2.2 Congressos nacionais

- Leite, V. M. C.; Silva, B. M.; Goncalves, I. S.; Ferreira, L. P. S.; Pandolfelli, V. C.; Oliveira, I. R. Caracterização de cimento líquido a base de aluminato de cálcio. 63<sup>°</sup> Congresso Brasileiro de Cerâmica, Bonito, MS, 2019.
- Leite, V. M. C.; Salomão, R.; Oliveira, I. R. Propriedades de hexaluminato de cálcio produzido a partir de diferentes fontes de alumina e cálcia. 61° Congresso Brasileiro de Cerâmica, Gramado, RS, 2017.
- Vieira, G. V.; Abdala, J. M. A.; Santos, F. L. S.; Leite, V. M. C.; Pandolfelli, V.C.; Oliveira, I. R. Avaliação da injetabilidade de blendas de cimento de aluminato de cálcio para uso em reconstrução óssea. 61° Congresso Brasileiro de Cerâmica, Gramado, RS, 2017.
- Oliveira, I. R.; Reis, L. S.; Vicuna, I. L. N. G.; Santos, K. W.; Leite, V. M. C.; Pandolfelli, v. c. Scaffolds de cimento de aluminato de cálcio para uso em reconstrução óssea. 61° Congresso Brasileiro de Cerâmica, Gramado, RS, 2017.
- Leite, V. M. C.; Reis. L. S.; Santos, L. D.; Oliveira, I. R. Influência da homogeneização das matérias-primas na produção de hexaluminato de cálcio. XX INIC - Encontro Latino Americano de Iniciação Científica – Universidade do Vale do Paraíba, São José dos Campos, SP, 2016.
- Reis. L. S.; Leite, V. M. C.; Santos, F. L. S.; Oliveira, I. R. Produção de arcabouço poroso por meio do método de réplica da esponja polimérica. XX INIC - Encontro Latino Americano de Iniciação Científica – Universidade do Vale do Paraíba, São José dos Campos, SP, 2016.

- Leite, V. M. C.; Lima, M. P. V. P.; Reis, L. S.; Oliveira, I. R. Desenvolvimento de filtros para purificação do ar a partir de cerâmicas porosas. 14° Qualivitae -Congresso de saúde e qualidade de vida do Cono Leste Paulista – Universidade do Vale do Paraíba, São José dos Campos, SP, 2016.
- Leite, V. M. C.; Lima, M. P. V. P.; Reis, L. S.; Salomão, R. Caracterização de cerâmica microporosa produzida por moldagem direta. 60° Congresso Brasileiro de Cerâmica, Águas de Lindóia, SP, 2016.
- Lima, M. P. V. P.; Leite, V. M. C.; Salomão, R.; Oliveira, I. R. Caracterização de hexaluminato de cálcio produzido a partir de alumina hidráulica. 60° Congresso Brasileiro de Cerâmica, Águas de Lindóia, SP, 2016.
- Reis, L. S.; Andrade, T. L.; Pandolfelli, V. C.; Oliveira, I. R.; Leite, V. M. C. Caracterização de composições a base de cimento de aluminato de cálcio.
  60° Congresso Brasileiro de Cerâmica, Águas de Lindóia, SP, 2016.
- 11. Leite, V. M. C.; Andrade, T. L.; Salomão, R.; Oliveira, I. R. Avaliação da produção de isolante térmico por meio do uso de alumina hidráulica e diferentes fontes de cálcio. 59º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Barra dos Coqueiros, SE, 2015.
- 12. Oliveira, I. R.; Leite, V. M. C.; Andrade, T. L.; Salomão, R. Avaliação da produção de cerâmica microporosa por meio do uso de alumina calcinada e diferentes fontes de cálcio. 59º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Barra dos Coqueiros, SE, 2015.
- 13. Lima, M. P. V. P.; Leite, V. M. C.; Oliveira, I. R. Produção de cerâmica microporosa para aplicação aeroespacial. XV Encontro Latino Americano de Pós-Graduação – Universidade do Vale do Paraíba, São José dos Campos, SP, 2015.
- 14. Leite, V. M. C.; Totti, G. D.; Rossato, L. S.; Oliveira, I. R.; Aplicação de alumina hidráulica e diferentes fontes de cálcio na produção de isolante

térmico. XVIII INIC - Encontro Latino Americano de Iniciação Científica – Universidade do Vale do Paraíba, São José dos Campos, SP, 2014.

15. Totti, G. D.; Rossato, L. S.; Leite, V. M. C.; Oliveira, I. R. "Produção de cerâmica microporosa a partir de alumina calcinada e diferentes fontes de cálcio". XVIII INIC Jr - Encontro Latino Americano de Iniciação Científica Junior - Universidade do Vale do Paraíba, São José dos Campos, SP, 2014.

### **8 PRÊMIOS E TÍTULOS**

- 2019 Melhor trabalho de pós-graduação do 63<sup>°</sup> Congresso Brasileiro de Cerâmica - Associação Brasileira de Cerâmica
   *"Leite, V. M. C.*; Silva, B. M.; Goncalves, I. S.; Ferreira, L. P. S.; Pandolfelli, V. C.; Oliveira, I. R. Caracterização de cimento líquido a base de aluminato de cálcio. 63<sup>°</sup> Congresso Brasileiro de Cerâmica, Bonito, MS, 2019".
- 2017 Prêmio de melhor trabalho de graduação no 61° Congresso Brasileiro de Cerâmica - Associação Brasileira de Cerâmica "Leite, V. M. C.; Salomão, R.; Oliveira, I. R. Propriedades de hexaluminato de cálcio produzido a partir de diferentes fontes de alumina e cálcia. 61° Congresso Brasileiro de Cerâmica, Gramado, RS, 2017".
- 2017 Prêmio de segundo melhor trabalho do 61° Congresso Brasileiro de Cerâmica, Associação Brasileira de Cerâmica
   "Oliveira, I. R.; Reis, L. S.; Vicuna, I. L. N. G.; Santos, K. W.; Leite, V. M. C.; Pandolfelli, v. c. Scaffolds de cimento de aluminato de cálcio para uso em reconstrução óssea. 61° Congresso Brasileiro de Cerâmica, Gramado, RS, 2017".
- 2016 Prêmio de finalista aos 5 melhores trabalhos de engenharia no XX INIC – Encontro Latino Americano de Iniciação Científica (2º lugar)
   *"Leite, V. M. C.*; Reis. L. S.; Santos, L. D.; Oliveira, I. R. Influência da homogeneização das matérias-primas na produção de hexaluminato de cálcio. XX INIC - Encontro Latino Americano de Iniciação Científica – Universidade do Vale do Paraíba, São José dos Campos, SP, 2016".
- 5. 2016 Prêmio de melhor trabalho de graduação no 60° Congresso Brasileiro de Cerâmica - Associação Brasileira de Cerâmica "Leite, V. M. C.; Lima, M. P. V. P.; Reis, L. S.; Salomão, R. Caracterização de cerâmica microporosa produzida por moldagem direta. 60° Congresso Brasileiro de Cerâmica, Águas de Lindóia, SP, 2016"

- 2016 Menção Honrosa ao trabalho de graduação no 60° Congresso Brasileiro de Cerâmica, Associação Brasileira de Cerâmica "Reis, L. S.; Andrade, T. L.; Pandolfelli, V. C.; Oliveira, I. R.; Leite, V. M. C. Caracterização de composições a base de cimento de aluminato de cálcio. 60° Congresso Brasileiro de Cerâmica, Águas de Lindóia, SP, 2016"
- Trabalho finalista 14º Qualivitae Congresso de Saúde e qualidade de vida do cone Leste Paulista, Universidade do Vale do Paraíba
  *"Leite, V. M. C.*; Lima, M. P. V. P.; Reis, L. S.; Oliveira, I. R. Desenvolvimento de filtros para purificação do ar a partir de cerâmicas porosas. 14° Qualivitae Congresso de saúde e qualidade de vida do Cono Leste Paulista Universidade do Vale do Paraíba, São José dos Campos, SP, 2016"

### 9 PROJETOS DE PESQUISA

- (2015 2017) Projeto FAPESP 2015/01541-0 Caracterização de material isolante a base de hexaluminato de cálcio
- (2014 2015) Projeto CNPq 409896/2013-6 Chamada № 18/2013 MCTI/CNPq/SPM-PR/Petrobras - Meninas e Jovens Fazendo Ciências Exatas, Engenharias e Computação
## REFERÊNCIAS

AKSEL, C. et al. Mechanical properties of magnesia-spinel composites. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 22, p. 745 - 754, 2002.

ALEX, J. et al. Effect of sodium on microstructures and thermoelastic properties of calcium aluminate cement-bonded refractories. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 99, n. 3, p. 1079 - 1085, 2016.

AMTHAUER, K. et al. New european sinter aggregate with 96% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *In*: of 54th INTERNATIONAL COLLOQUIUM ON REFRACTORIES, 54, 2011. Proceedings..., p. 95 - 98, 2011.

AN, L.; CHAN, H. M.; SONI, K. K.; Control of calcium hexaluminate grain morphology in situ toughened ceramic composites, **Journal Material Science**, v. 31, p. 3223-3229, 1996.

ANTONOVIC, V. et al. The effect of temperature on the formation of the hydrated calcium aluminate cement structure. **Procedia Engineering**, v. 57, p. 99 - 106, 2013.

AUVRAY, J.; GAULT, C. Evolution of elastic properties and microstructural changes versus temperature in bonding phases of alumina and alumina-magnesia refractory castables. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 27, p. 3489 - 3496, 2007.

BRAULIO, M. A. L. et al. Agentes ligantes e seus efeitos em concretos refratários alumina-magnésia. **Cerâmica**, v. 56, p. 325-330, 2010.

CINTRA, G. B. et al. Teor de cimento e seus efeitos sobre a resistência ao choque térmico de concretos espinelizados in-situ. **Cerâmica**, v. 54, p. 427 - 434, 2008.

DOMINGUEZ, C. et al. Microstruture development in calcium hexaluminate. **Journal** of the European Ceramic Society, v. 21, p. 381-387, 2001.

FRIDLAND, M.; ROSADO, R. Mineral trioxide aggregate (MTA) solubility and porosity with different water-to-powder ratios. **Journal of Endodontics**, v. 29, p. 814-817, 2003.

GARSEL, D. V. et al. New insulating raw material for high temperature applications. *In*: INTERNATIONAL COLLOQUIUM ON REFRACTORIES AACHEN, 41, 1998. **Proceedings**..., p. 122 - 128, 1998.

GUZMAN, I. Y. Certain principles of formation of porous ceramic structures, properties and applications (a Review). **Glass and Ceramics**, v. 60, n. 9 – 10, p. 280–283, 2003.

ISMAEL, M. R. et al. Agentes ligantes para concretos refratários: sílica coloidal e alumina hidratável. **Cerâmica**, v. 53, p. 142-146, 2007.

LEITE, V. M. C. et al. Avaliação da produção de isolante térmico por meio do uso de alumina hidráulica e diferentes fontes de cálcio. *In*: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICAS, 59, 2015. **Anais...**, – Barra dos coqueiros/SE, 2015.

LORENZ, R. K.; BUHR, A.; RACHER, R. P. Industrial application experiences with microporous calcium hexaluminate insulating material SLA-92, *In*: INTERNATIONAL COLLOQUIUM ON REFRACTORIES, 48, 2005. **Proceedings...**, p. 66 - 70, 2005.

NAGAOKA, T. et al. Forming and sintering of porous calcium- hexaluminate ceramics with hydraulic alumina. **Journal Material Science**, v. 41, p. 7401-7405, 2006.

NURSE, R. W. B.; WELCH, J. H.; MANJUMDAR, A. J. **The CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system in a moisture free atmosphere**. Garston: Transactions of the British Ceramic Society, p. 409 – 419, 1965.

OLIVEIRA, I. R. et al. Production of porous ceramic material using different sources of alumina and calcia. **Revista Matéria**, v. 20 n. 03, p. 739 - 746, 2015.

PARR, C.; WOHRMEYER, C. **The advantages of calcium aluminate cement as a castable bonding system**. St Louis Section Meeting, St Louis, USA, p. 1-20, 2006.

SALOMÃO, R. et al. Hydratable Alumina-Bonded Suspensions: Evolution of Microstructure and Physical Properties During First Heating. **Interceram Refractories Manual**, p. 28-37, 2017.

SALOMÃO, R. et al. Effects os the initial CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ratio on the microestructure development and mechanical properties of porous calcium hexaluminate. **Ceramics International**, v. 44, p. 2626-2631, 2018.

SALOMÃO, R. et al. Mechanism of pore generation in calcium hexaluminate (CA<sub>6</sub>) ceramics formed in situ from calcined alumina and calcium carbonate aggregates. **Journal of the European Ceramic Society,** v. 36, p. 4225 - 4235, 2016.

SALOMÃO, R., FERREIRA, V. L., OLIVEIRA, I. R. Evolução da microestrutura do hexaluminato de cálcio formado *in situ* para obtenção de cerâmicas refratárias porosas. *In*: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICAS, 60, 2016. **Anais...**, Águas de Lindóia, 2016.

SALOMÃO, R. et al. Hydrotalcite synthesis via co-precipitation reaction using MgO and Al(OH)<sub>3</sub> precursors. **International Ceramic**, v. 37, n. 8, p. 3063 - 3070, 2011.

SCHNABEL, M. et al., Advantages of calcium hexaluminate in a corrosive environment, **Refractories WorldForum**, v. 3, n. 4, p. 87-94, 2011.

SHANG, X. et al. Effect of micro-sized alumina powder on the hydration products of calcium aluminate cement at 40 °C. **Ceramics International**, v. 42, n. 13, p. 14391 - 14394, 2016.

SOLA, A. V. H.; MOTA, C. M. M. Melhoria da eficiência energética em sistemas motrizes industriais. **Production**, v. 25, n. 3, pp. 498-509, 2015.

STUDART, A. R. et al. Processing routes to macroporous ceramics: A review. **Jounal of the American Ceramic Society**, v. 89, n. 6, p. 1771 – 1789, 2006.

VALDO, L., PEITER, C. C., SILVEIRA, L. L. Influência da forma dos corpos de prova nos resultados dos ensaios de compressão uniaxial. *In:* JORNADA DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 20, 2012. **Anais...**, 2012.